LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SPECTROGRAPHE « UNIVERSEL » POUR LES RAYONS X, UTILISABLE JUSQU'À 20 Å

Par Yvette CAUCHOIS,

Chargée de cours à la Faculté des Sciences de Paris. Maître de recherches au C. N. R. S.
Laboratoire de Chimie physique.

Sommaire. — L'application alternative du principe de focalisation par réflexion et du principe de focalisation par transmission, par un simple changement de la position du tube à rayons X par rapport à un cristal courbé analyseur, permet de réaliser un spectrographe utilisable pour une vaste échelle de longueurs d'onde (pratiquement d'environ 0,3 à 18 Å). Le montage a été construit au Laboratoire de Chimie physique. Il comprend une large boîte vidée dans laquelle se trouve placé le spectrographe proprement dit. Le tube peut occuper l'une ou l'autre de deux positions convenables; cathode et isolant sont solidaires du couvercle de la boîte; corps et anticathode solidaires du fond. Le réglage s'obtient dans chaque cas par rotation du spectrographe autour d'un axe vertical passant par la génératrice commune au cristal et au cylindre de focalisation. La plaque photographique se déplace tangentiellement au cylindre de focalisation.

Notre laboratoire a largement contribué à l'élaboration et à la mise en œuvre systématique des techniques les plus modernes pour l'analyse spectrale des rayons X fortement ou moyennement pénétrants. Par contre, nous n'y disposions pas de moyens d'étude des rayons X mous. Nous sentions la nécessité d'un spectrographe à vide pour étendre nos travaux vers les rayonnements de grandes longueurs d'onde.

Peu avant la guerre, M. Hulubei et moi-même avions envisagé le principe d'un spectrographe « universel » qui puisse permettre l'exploration d'un domaine de fréquences très étendu : depuis les plus petites fréquences X caractéristiques, jusqu'à la limite de celles qui soient encore susceptibles d'étude par « réflexion cristalline », c'est-à-dire, en pratique jusqu'à environ 20 Å.

J'ai mis au point ce principe et je l'ai fait exécuter dans l'atelier du laboratoire. Nous avons dû surmonter certaines difficultés matérielles nées des circonstances, ce qui nous a quelque peu retardés. Mais, finalement, le montage a été réalisé avec d'excellents matériaux et aussi bien que nous pouvions le souhaiter. Sa mise en service a été effectuée au cours de l'année universitaire 1943-1944. J'en ai fait l'épreuve dans une zone de longueurs d'onde qui s'étend déjà d'environ 0,3 à 18 Å; les essais sont très satisfaisants. Je vais donc décrire ce nouveau montage.

Principe. — Le spectrographe utilise comme analyseur une lame cristalline courbée suivant un cylindre; cette lame travaille selon deux principes de focalisation connus :

Pour l'exploration des petits angles de Bragg (donc, conformément à la formule de Bragg : $n\lambda = 2\,d \sin \varphi$, pour l'exploration des petites longueurs d'onde), le spectrographe réalise le principe de focalisation que j'ai développé [1] pour les faisceaux réfléchis sélectivement sur les plans réticulaires internes d'un cristal; la lame travaille par transmission. La source de rayons X doit être placée extérieurement au spectrographe proprement dit. J'appellerai ce cas le cas T (transmission).

Pour l'exploration des grands angles de Bragg, c'est-à-dire des rayons X mous (ainsi que des rayons durs ou moyens dans des réflexions d'ordres supérieurs), le spectrographe réalise le principe de focalisation indiqué par Johann [2]. La réflexion sélective a lieu alors sur la face cylindrique concave de la lame courbée. La source de rayons X est placée, par rapport à cette surface, du même côté que

l'axe même du cylindre de courbure. J'appellerai ce cas le cas R (réflexion).

J'ai rappelé ces deux principes de spectrographie X, désormais classiques, dans les deux schémas ci-contre (*fig.* 1). La focalisation qui peut être considérée comme sensiblement parfaite pour les rayons centraux correspondant aux ouvertures pratiquement possibles pour le cristal courbé, produit un élargissement des raies spectrales dont rendent compte les rayons extrêmes que j'ai tracés sur chaque schéma.

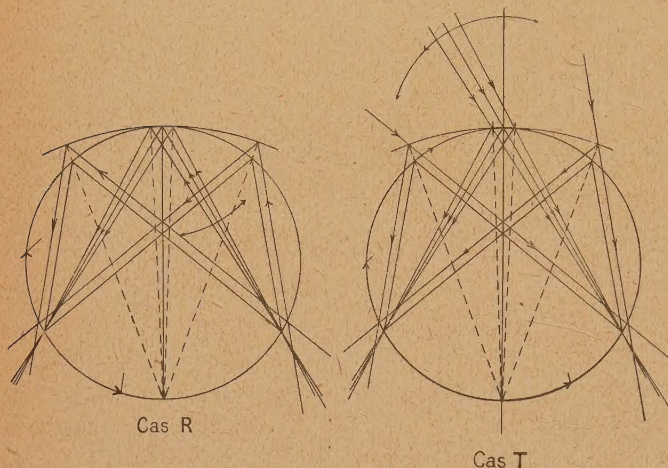


Fig. 1.

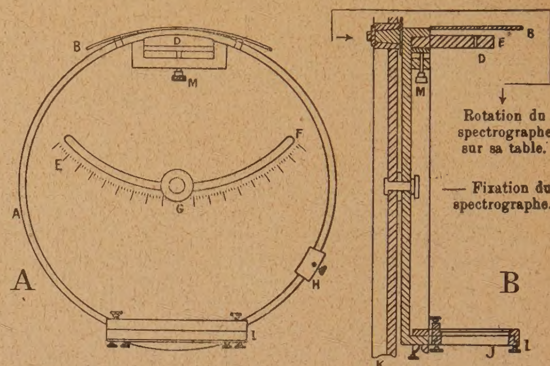
Les figures montrent bien que la disposition respective de la lame cristalline cylindrique et du châssis photographique destiné à l'enregistrement des spectres, ne doit pas différer essentiellement dans les cas T et R. Si bien qu'un même assemblage, judicieusement prévu, devait pouvoir constituer, dans les deux cas, le spectrographe proprement dit.

Nous avons décrit ailleurs [3], [4] le modèle de spectrographe que nous avons trouvé le plus pratique, entre divers autres, pour travailler à l'air en utilisant la focalisation par les cristaux courbés. Le cylindre de focalisation y est matérialisé par un cylindre métallique; le châssis photographique est mobile sur ce cylindre auquel la plaque reste tangente; le porte-cristal s'appuie contre sa partie intérieure, par sa propre base qui est tournée au rayon exact. La figure 2, extraite d'un précédent article [4], reproduit le schéma de l'appareil, schéma adopté, ici encore, à peu de choses près.

L'étude des rayons X mous devient pratiquement impossible dans l'air au delà de 2 ou 3 Å. L'utilisation du spectrographe pour les plus grandes longueurs d'onde exigeait donc qu'il soit enclos dans une enceinte vidée. Il est indiqué d'y comprendre aussi le tube à rayons X. Il y a intérêt, spécialement pour les conditions de technique du vide, à donner, à cette enceinte, des dimensions aussi petites que possible.

Ces quelques points généraux étant posés, il s'agissait de trouver, pour notre montage, une disposition avantageuse du tube et du spectrographe. Nous avons décidé que le passage du cas T au cas R se ferait par un changement de position du tube dans l'enceinte, tandis que le réglage du spectrographe par rapport au tube se ferait dans chaque cas, ainsi que dans nos montages fonctionnant à l'air, par rotation du spectrographe autour d'un axe vertical qui coïncide avec l'axe de tangence du cristal et du cylindre de focalisation. Nous nous sommes ainsi arrêtés au principe suivant (*fig.* 4) :

L'enceinte vidée est un grand cylindre d'acier dont la base horizontale B est fixe sur un bâti massif auquel sont assemblées les pompes à diffusion et les canalisations de pompage. Le « couvercle »



Spectrographe à rayons X utilisant des lames cristallines courbées, par transmission. (Schéma du principe de la construction).

A : Projection horizontale

B—Ecran de Pb. D—Porte cristal amovible. G—Graduation indiquant la position du spectrographe. H—Viseur à pointe pour les réglages. I—Châssis photographique mobile.

B : Coupe verticale

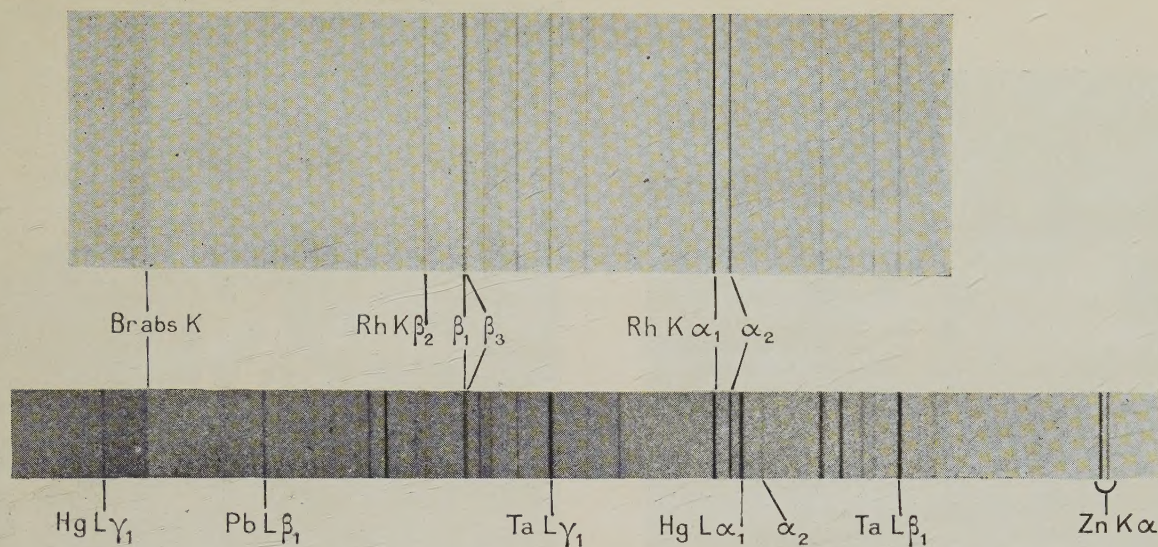
B—Pb. D—Porte cristal. E—lame cristalline. I—Châssis photographique mobile amovible. J—Plaque photo. K—Table portant l'appareil.

Fig. 2.

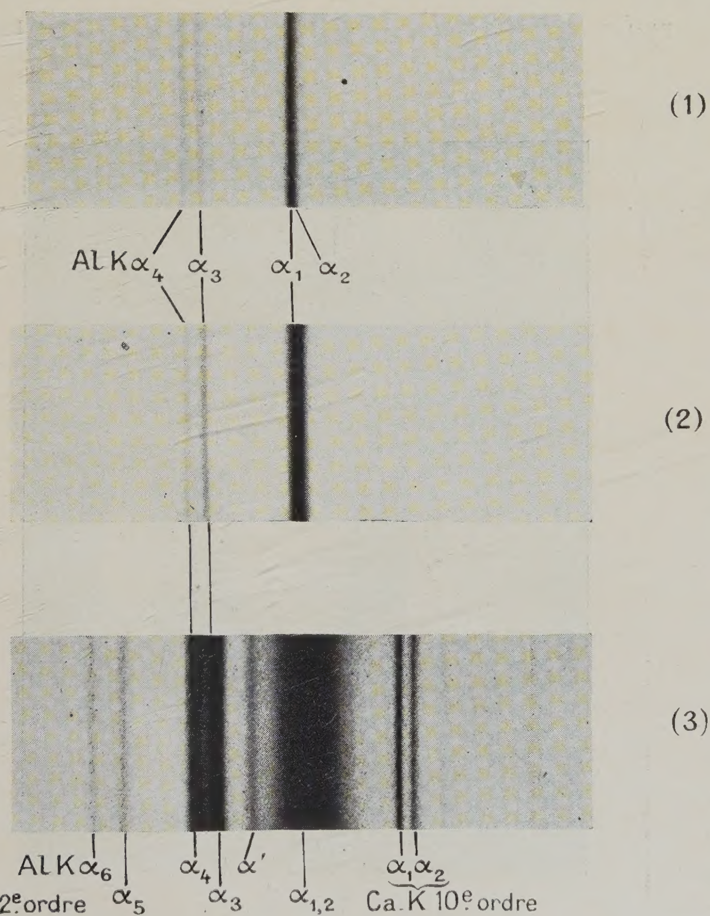
horizontal C peut être soulevé, à l'aide d'un système à roue dentée et crémaillère, parallèlement au plateau B, soit seul, soit solidairement avec la paroi cylindrique P. Le spectrographe même repose sur B; il peut tourner, autour de l'axe A, de plus de 45° de part et d'autre de sa position moyenne, lorsqu'il fonctionne par transmission. Le tube à rayons X prend place soit en T, soit en R, suivant que le cristal est utilisé par transmission ou par réflexion. La direction TR passe par A; elle fait un angle de 30° avec l'axe diamétral du spectrographe lorsque celui-ci occupe sa position moyenne. Les distances AT et AR sont égales (*fig.* 3).

Certaines des conditions précisées n'étaient pas indispensables; elles ont été choisies pour des raisons de commodité. Par exemple, le choix des positions T et R pour le tube permet, quelle que soit celle de

Planche I.



Exemple de spectres obtenus par transmission.
Mica ($\bar{2}$01). Région spectrale : 0,8 à 1,5 Å.



Exemple de spectres obtenus par réflexion, avec le même mica.
Anticathode : Al. Temps de pose croissant de (1) à (3). Région spectrale : 16,8 Å.

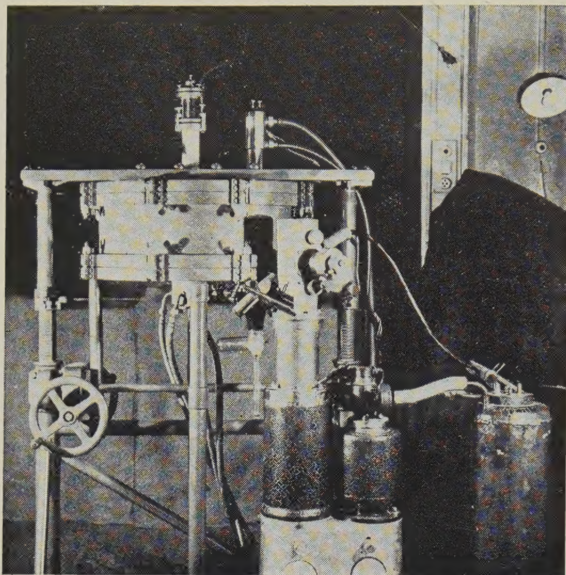


Photo 1.

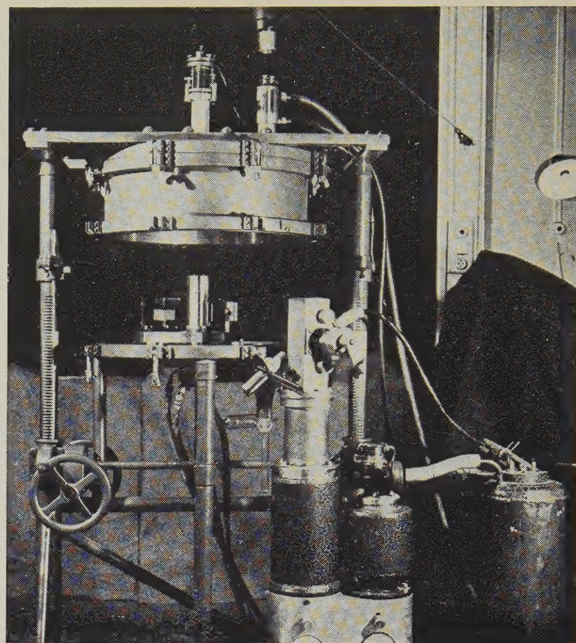


Photo 2.

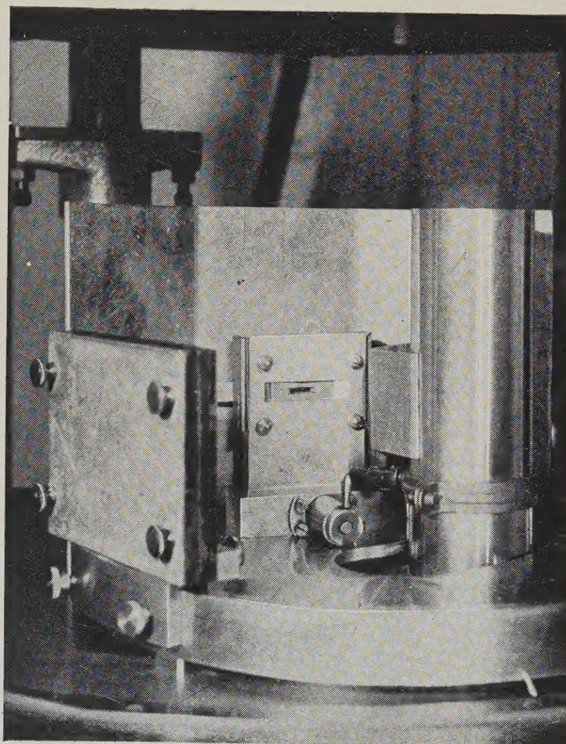


Photo 3.

ces deux positions qu'il occupe, d'ajuster immédiatement une canalisation auxiliaire de pompage, branchée sur la canalisation principale connectée au plateau B. Ce dispositif assure, dans le corps du tube, un pompage plus rapide et plus parfait que dans l'ensemble de l'enceinte. Par ailleurs, grâce à des systèmes de joints et fixations interchangeables, le tube s'adapte, indifféremment en T ou en R, de telle sorte que le rayonnement X, émergeant de sa fenêtre, se dirige vers la partie utile du cristal.

L'ensemble du tube se décompose en plusieurs parties : le corps, auquel s'adapte l'anticathode, est solidaire du plateau B. L'isolant, qui porte la cathode, repose sur le plateau supérieur C. Lorsque la grande boîte BCP est fermée, le tube se trouve constitué : l'extrémité supérieure du corps vient s'appuyer contre la face interne du plateau C par l'intermédiaire d'un joint de caoutchouc et la cathode prend sa place en face de l'anticathode. Il faut évidemment qu'ait été réalisé, par construction et assemblage, un centrage parfait des différentes pièces et que ce centrage se conserve après ouverture et fermeture de la boîte BCP.

Lorsque le tube occupe la position T, les deux ouvertures libres (respectivement dans B et dans C) correspondant à la position R, sont obturées. En fait, elles reçoivent les ajutages de jauges destinées à la mesure du vide; ces ajutages sont placés dans les ouvertures T lorsque le tube est monté en R.

Afin que le corps du tube puisse occuper cette position R, il est nécessaire de forer dans le plateau du spectrographe lui-même une ouverture qui le laisse passer librement et assure la possibilité d'une rotation du spectrographe autour de l'axe A dans un domaine angulaire assez étendu. J'ai fait pratiquer une ouverture qui n'entame que le plateau et respecte, presque intégralement, le rebord cylindrique du spectrographe; ainsi, la rigidité reste parfaite. Étant donné le diamètre du corps du tube, ceci impose aux angles de Bragg susceptibles d'exploration une limite inférieure égale ici à environ 40°. Cette limitation n'est pas grave, car les conditions de réglage et de bonne focalisation, dans la méthode de Johann, rendent peu avantageux l'usage du spectrographe pour des angles plus petits. Les rayonnements correspondant à ceux-ci s'analysent plus favorablement par transmission.

L'échancrure pratiquée dans le spectrographe s'étend, d'autre part, jusqu'au voisinage du rayon médian. Elle permet d'atteindre le plus grand angle de Bragg pour lequel le faisceau réfléchi par la face concave du cristal puisse frapper la plaque photographique sans être intercepté par le corps même du tube. Cet angle est égal ici à 81° 30′.

Caractéristiques du montage réalisé. — Le diamètre du spectrographe est de 25 cm. Les porte-cristaux sont des « lentilles cylindriques convexes » de 50 cm de diamètre. Cette dimension correspond aux possibilités extrêmes du tour dont nous disposions et tombait bien dans l'ordre de grandeur que nous avions choisi. Nous avons dû, en conséquence, donner à la boîte vidée où se fixe le tube et où se déplace le spectrographe, un diamètre intérieur de 510 mm. Les schémas (*fig.* 3, 4 et 5) et les photographies (au verso de la planche) montrent la disposition des différentes pièces et l'aspect du montage réalisé.

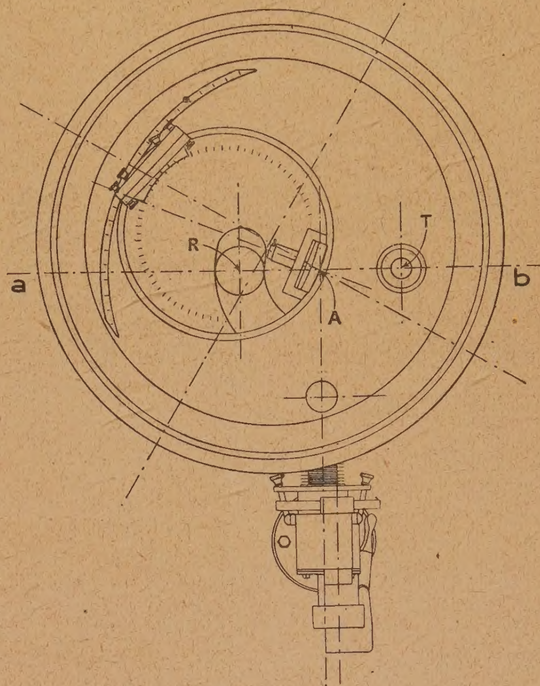


Fig. 3.

La grande boîte vidée est en acier ordinaire. Le spectrographe et le tube sont en acier inoxydable. Voici encore quelques détails complémentaires :

Dispositif de pompage. — Le vide est assuré par un groupe de deux pompes métalliques, la première à diffusion de mercure, la seconde à diffusion d'huile. Les caractéristiques indiquées par le constructeur (C. G. R.) sont les suivantes : vitesse de pompage, 35 l; vide limite, $< 10^{-3}$ baryes. La jauge à ionisation (C. G. R.), montée sur l'enceinte, indique des courants résiduels de l'ordre de 0,3 μA qui correspondent à peu près à 10^{-6} mm Hg.

Le vide primaire comporte une pompe rotative à palettes, à deux étages, qui peut être mise en liaison, à travers un réservoir vidé auxiliaire, avec un relai connecté à une résistance calibrée fonctionnant en jauge thermique de contrôle; de cette manière, la pompe à palettes peut n'entrer en service que lorsque la pression dans le réservoir-tampon s'élève au-dessus d'une limite fixée.

Entre la pompe à diffusion d'huile et les canalisations allant à l'enceinte et au tube à rayons X, un gros robinet métallique à trois voies est interposé (N. B.). La rotation d'un axe extérieur entraîne, à travers un *petit* rodage conique, le mouvement d'une crémaillère intérieure. Cette crémaillère, qui se

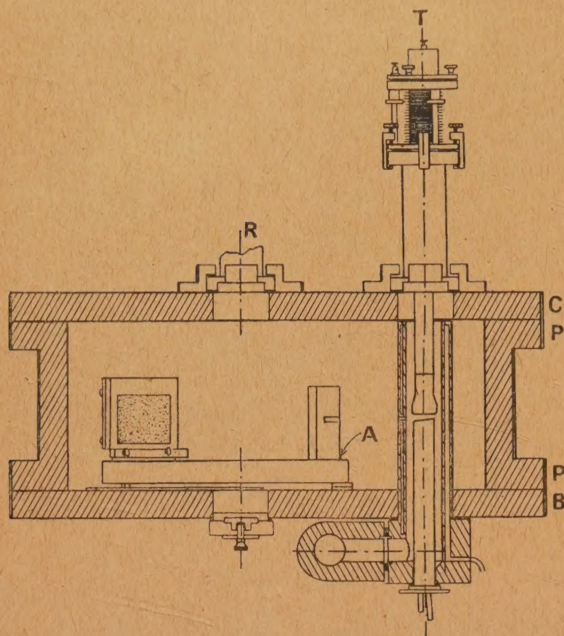


Fig. 4. — Montage pour la transmission (cas T).

trouve donc placée sous vide, commande deux petits pistons qui ferment alternativement, par compression de joints de caoutchouc contre des épaulements convenables, l'une ou l'autre extrémité d'une tubulure de liaison dont le diamètre intérieur est ici de 50 mm. Lorsque la crémaillère est dans la position de « fermeture », le piston correspondant assure l'obturation de la sortie de la pompe; simultanément, l'enceinte spectrographique se trouve en liaison *directe* avec la pompe rotative, par une petite canalisation latérale. Lorsque la crémaillère est dans la position « d'ouverture », la pompe à diffusion d'huile est mise en communication avec l'enceinte, tandis que, par là même, la connexion de cette dernière avec la pompe à palettes est interrompue.

Ce dispositif présente des avantages intéressants : il joue le rôle que jouerait un gros robinet ordinaire à clef et boisseau coniques rodés et graissés, sans en présenter les inconvénients graves connus : limitation de la vitesse de pompage, tension de vapeur des graisses, risque de « gripage » et de fuite, etc. De plus, la communication auxiliaire directe entre le spectrographe et la pompe primaire permet de laisser les pompes à diffusion en fonctionnement continu, même si l'on doit ouvrir le spectrographe pour y effectuer réglages ou changement de plaque photographique. Il suffit de rétablir le vide primaire dans l'enceinte avant de la remettre en liaison avec la pompe à diffusion d'huile. Cet arrangement conduit à un gain de temps considérable.

Les canalisations de vide sont toutes montées par l'intermédiaire de joints de caoutchouc. L'élasticité est obtenue, s'il en est besoin, par des tubulures métalliques souples : tubes « tombac » et surtout membranes thermostatiques.

Il est important de ne pas laisser la pompe à mercure en connection libre avec le spectrographe et les membranes de cuivre souple. Le robinet n'est donc ouvert que lorsque la pompe à diffusion d'huile est déjà assez chaude pour que son jet empêche la distillation du mercure au delà. Un film

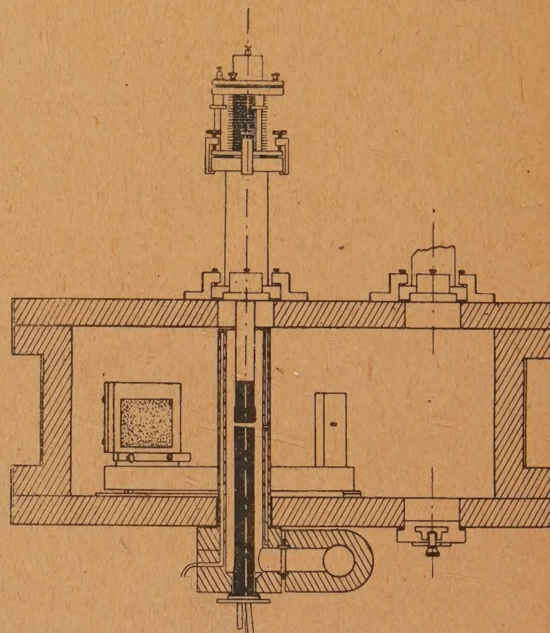


Fig. 5. — Montage pour la réflexion (cas R).

de mercure sur l'anticathode masquerait complètement toute autre émission X caractéristique, de grande longueur d'onde. Pour la même raison, le vide, dans le tube proprement dit, doit être aussi poussé que possible, afin d'éviter au maximum la pulvérisation cathodique et la formation de dépôts par calcination des graisses ou huiles résiduelles sur l'anticathode. D'où l'usage d'une canalisation spéciale de pompage, sur laquelle, dans certains cas, il est bon de prévoir une zone de condensation par air liquide.

Le tube à rayons X. — Le corps est constitué par deux cylindres d'acier inoxydables entre lesquels est établi un courant d'eau pour son refroidissement. A toutes fins utiles, la fenêtre de sortie du rayonnement a été forée assez large : 13,5 sur 5 mm.

Il est souvent nécessaire de limiter le faisceau émergeant par un obturateur convenable; quoique ceci ne soit pas indispensable *a priori*, il est préférable de toujours masquer l'orifice de sortie du rayonnement par une feuille mince qui réalise l'indépendance complète du tube par rapport à l'ensemble de l'enceinte vidée. Cette feuille peut être très mince, puisque la différence de pression entre ses deux faces est négligeable. Toutefois, il est bon que sa densité superficielle soit suffisante pour qu'elle arrête les électrons diffusés, réfléchis par l'anticathode, ou de toute autre origine, qui pourraient, sans cela, franchir l'orifice et produire des effets pernicieux à l'extérieur du tube. Pour les rayons très mous, il faut utiliser des feuilles d'aluminium battu ou, mieux encore, de la cellophane très mince de couleur rouge pour masquer l'émission lumineuse de la cathode.

L'isolant est un cylindre de stéatite terminé, à chaque extrémité, par une joue plane. Les joints de caoutchouc, portés par les parties métalliques mitoyennes, viennent s'écraser contre ces joues.

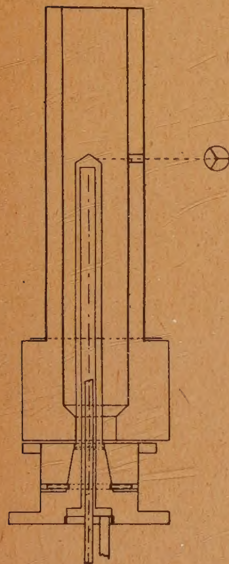


Fig. 6.

La pièce cathodique comporte un raccord métallique souple qui permet d'en réaliser le centrage. Celui-ci, une fois effectué le changement de cathode, se fait en démontant la pièce au-dessus de ce raccord, sans plus y toucher. Il est fait usage de cathodes chaudes : filaments « rectilignes » ou cathodes à oxydes. Pour les puissances consommées qui n'ont pas dépassé 1 kW, il n'a pas été utile de refroidir la tête de cathode.

La cathode est logée au sein d'une cupule de concentration. La tache focale doit être homogène et, dans le cas R, assez large pour que le spectre soit assez étendu. On agit en conséquence sur la position de la cupule et de la cathode.

Nous avons établi plusieurs modèles d'anticathodes :

L'un comporte une longue base refroidie, en cuivre rouge, dont la tête est filetée. Sur ce filet peuvent se visser l'une quelconque des nombreuses têtes d'anticathodes interchangeables dont nous disposons au laboratoire. Nous avons ainsi immédiatement un jeu d'éléments anticathodiques à l'état massif. Les autres éléments doivent être fixés sur une tête de cuivre ou d'aluminium, par exemple.

Une autre anticathode, en cuivre massif, comporte trois faces. L'une ou l'autre de ces faces peut être amenée dans l'axe du tube, vis-à-vis de la tête de cathode, pour constituer une anticathode. La manœuvre peut se faire sous vide, grâce à un rodage conique excentré, usiné à la partie inférieure de la pièce (*fig.* 6). Ceci permet de photographier, sur un même cliché, sans effectuer de rentrée d'air, les spectres des éléments présents sur les trois faces.

Spectrographe. — Je n'ai plus que peu à dire sur le spectrographe lui-même. Il diffère cependant de ceux que nous employons à l'air par quelques détails qui tiennent à la nécessité de le placer sous vide.

Ainsi, l'enregistrement des spectres de rayons X assez pénétrants se fait aisément à l'aide de châssis photographiques clos, étanches à la lumière ordinaire; la surface sensible est protégée du jour par une feuille de papier noir, que le rayonnement traverse sans affaiblissement notable. Si le châssis est destiné à être utilisé sous vide, il est préférable de remplacer le papier par de l'aluminium mince. Mais si, de plus, il s'agit d'observer des rayonnements très mous, les feuilles d'aluminium laminées les plus minces, encore exemptes de perforations, deviennent, elles-mêmes, trop absorbantes. Il faut offrir aux faisceaux réfléchis la surface sensible *nue*. Ceci oblige à rendre l'enceinte spectrographique étanche à la lumière et à ne manipuler qu'en chambre obscure. Il faut renoncer à faire usage de la jauge à ionisation, car son filament est fortement lumineux. Pour obvier à ces inconvénients, nous construisons un châssis étanche au jour, muni de deux volets qui seront ouverts sous vide, au moment de prendre le spectre, à l'aide d'une petite commande électromagnétique. Il sera possible d'enregistrer, soit toute la hauteur du spectre, soit seulement sa demi-hauteur, ce qui est commode, par exemple, pour superposer au spectre à mesurer des raies « de référence ».

D'autre part, nous trouvons généralement excellente la fixation des lames cristallines sur leurs supports par des bracelets de caoutchouc de diamètre convenable. Ce procédé n'est pas très recommandable pour les porte-cristaux qui doivent être placés sous vide. Il est alors préférable d'assurer le serrage du cristal par une contre-pièce métallique. J'emploie de minces lames de ressort en acier, élastiques et percées en leur centre d'une ouverture pour le passage du rayonnement. Un même cristal peut servir indifféremment par transmission ou par réflexion s'il est orienté par rapport à l'axe du cylindre de courbure pour offrir aux réflexions internes un système réticulaire intéressant. On sait que cette orientation du cristal avant courbure n'est pas nécessaire si l'on fait usage de la réflexion sur la surface de clivage. La méthode par réflexion semble exiger de meilleures qualités optiques de la surface cylindrique concave du cristal que la méthode par transmission, laquelle exige, par contre, une homogénéité plus parfaite du cristal dans toute son épaisseur. Le choix des lames doit donc être fait

avec un soin d'autant plus rigoureux que leur emploi doit être double. Il est effectué, comme d'habitude, à la fois par des procédés optiques et aux rayons X. Il en est de même du contrôle de leur montage dans les porte-cristaux, contrôle que l'on termine en prenant une série de spectres par lesquels il s'agit de délimiter la région d'une lame à peu près bonne qui donne des raies spectrales vraiment parfaites. Cette région est isolée par des diaphragmes métalliques mis en place une fois pour toutes. Une partie des contrôles peut se faire à l'air, en réglant le spectrographe devant un tube autonome, ce qui est plus rapide.

Choix de la nature des cristaux. — Sous le rayon de courbure de 25 cm, il est relativement facile de courber élastiquement une série de cristaux, comme le mica, le gypse, le quartz etc.; de courber plastiquement le sel gemme et d'autres.

Mica. — Le mica a pour lui sa remarquable élasticité. Il offre, à la méthode de transmission, un certain nombre de systèmes réticulaires intéressants, parmi lesquels nous employons souvent les plans $(\bar{2}01)$ et (100) qui, appartenant à la même zone, sont accessibles dans un même montage de la lame. Je rappelle leurs caractéristiques : pour $(\bar{2}01)$, inclinaison sur la normale aux faces $\alpha = 4^\circ\,56'$, constante réticulaire $d = 2{,}65$ Å; pour (100), $\alpha = 10^\circ\,10'$, $d = 2{,}61$ Å, pouvoir réflecteur très faible en deuxième ordre. L'un et l'autre donnent ici une dispersion d'environ 20 ux/mm en premier ordre.

Le mica n'offre, à la méthode par réflexion, que ses plans de clivage (001) dont le pouvoir réflecteur est élevé dans de nombreux ordres successifs; la constante réticulaire qui, ainsi que celles précédemment indiquées, varie quelque peu d'un genre de mica à l'autre, est à peine inférieure à 10 Å [1].

Il s'ensuit que la dispersion en premier ordre est faible, mais que les micas permettent l'étude des rayons X mous jusqu'à une vingtaine d'angströms. Pour aller plus loin, il faudrait faire usage de chlorites, pour lesquelles $d_{001} = 14$ Å. Mais il semble difficile de trouver des lames utilisables [2]. Au delà, il n'y a plus de cristaux naturels, et il faut faire appel soit aux couches orientées d'acides gras, soit aux réseaux optiques. Ces rappels sont valables pour toute méthode de spectrographie X par cristaux dans ce domaine.

Dans notre montage, comme je l'ai montré, les angles de Bragg, susceptibles d'observation, sont compris pour le cas T entre 0 et 75°, et pour le cas R entre 40° et 81° 30'. L'analyse de toutes les longueurs d'onde qui relèvent de la méthode de transmission est possible avec n'importe quel cristal. La limitation du domaine d'angles détermine le domaine correspondant de longueur d'onde observable avec notre appareil, grâce à une réflexion cristalline particulière. Pour les plans (001) du mica, les réflexions d'ordres successifs rendent observables des gammes discontinues de longueurs d'onde qui ne se recouvrent pas. Le tableau ci-contre précise ce fait. L'emploi du mica ne suffit donc pas pour l'universalité du montage, et c'est là une raison de plus, raison majeure, de faire appel à d'autres cristaux.

Gypse. — Le gypse présente un clivage principal et des clivages secondaires. Il est facile de cliver des lames minces dont les faces parallèles au clivage principal seront courbées au rayon voulu. Une lame peut être orientée avant courbure de manière à offrir à la transmission un système réticulaire interne intéressant, par exemple (001) dont la constante réticulaire est de 2,8 Å; $(10\bar{1})$ pour lequel $d = 2{,}4$; ou d'autres; ces plans sont normaux aux plans (010) des clivages principaux. Ceux-ci travaillent dans le cas de la réflexion superficielle; la constante réticulaire correspondante a été déterminée avec précision, ainsi que sa variation apparente d'un ordre de réflexion au suivant, par suite de la réfraction [3]; elle est égale à 7,58 Å. Les zones de longueurs d'onde qu'elle permet d'analyser avec le montage que je décris sont indiquées dans le tableau.

Quartz. — Le quartz doit être taillé optiquement; il le peut être de bien des manières. H. Hulubei a indiqué, dans les lames ayant subi la taille de P. Curie, les caractères intéressants du système réticulaire interne $(13\bar{4}0)$: pouvoir réflecteur excellent en premier ordre, très faible en second ordre; constante réticulaire petite : $d = 1{,}1776$ Å, inclinaison relativement faible : $\alpha = 13^\circ\,54'$. De nombreux autres plans sont utilisables dans la transmission, par exemple $(11\bar{2}0)$, normal aux faces naturelles du prisme, avec $2d = a = 4{,}9$ Å. Avec une même lame ainsi taillée, les spectres peuvent se former par réflexion sur la face naturelle $(01\bar{1}0)$ pour laquelle $d = 4{,}24$ Å. Cette constante a d'ailleurs été déterminée avec une grande précision, ainsi que l'effet d'indice, ce qui est précieux [3]. Les gammes de longueurs d'onde accessibles dans notre montage (cas R), grâce à ce système réticulaire, sont spécifiées dans le tableau.

Utilisation du spectrographe. — Le spectrographe décrit pourrait être employé à l'analyse des rayons durs. Mais il n'est avantageux de travailler sous vide que lorsque l'absorption par l'air devient importante. Ceci se produit déjà pour des lon-

(1) On se reportera au traité de M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 1931.

(2) Je remercie M. d'Orsel d'avoir bien voulu me prêter quelques beaux échantillons de chlorites pour essais.

(3) On se reportera au traité de M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 1931.

TABLEAU. — *Dispersions* $\Delta\lambda$ *et* ΔE (λ_{min} pour 40°; λ_{max} pour 81°30′).

$\Lambda = n\lambda$ (k.X).		$\Delta\lambda$ (u. x.).	ΔE (eV).	Méthode.
Mica ($\bar{2}01$)	1	20,8	257	Transmission
	2	19,6	60	
	3	17,5	24	
	4	17,5	13	
Mica (001)	$\lambda_{min} = 12,76$	60,8	4,6	Réflexion
	14	56,3	3,5	
	16	47,0	2,3	
	18	33,5	1,3	
	$\lambda_{max} = 19,64$	11,7	0,4	
Gypse (010)	$\lambda_{min} = 9,74$	46,6	6,1	Réflexion
	12	37,0	3,2	
	14	23,2	1,5	
	$\lambda_{max} = 14,99$	9,0	0,5	
Quartz	$\lambda_{min} = 5,46$	26,0	11	Réflexion
	$\lambda_{max} = 8,40$	5,0	0,9	

gueurs d'onde qui doivent, de préférence, être analysées par transmission, étant donnée la valeur des angles de Bragg correspondants. Ainsi, je rappellerai que des rayons de 2 Å sont absorbés de moitié par 26 cm d'air, ceux de 2,5 Å par 14 cm d'air et ceux de 3 Å par 8,5 cm. Or, une bonne partie de cette zone de longueur d'onde s'analyse bien par transmission à travers des cristaux minces. A partir de 1,5 Å par exemple, c'est-à-dire, déjà, pour les émissions *K* du cuivre, il y aura intérêt à pomper le spectrographe.

Le tube est placé en position T. Un calcul simple donne la valeur de l'angle de Bragg, φ pour la longueur d'onde moyenne à étudier $\Lambda = n\lambda$, réelle si $n = 1$ ou « apparente » si $n > 1$. Il faut donner au spectrographe la position d'ensemble $\varphi + \alpha$, pour recueillir le spectre sur la plaque photographique placée à la position $2(\varphi - \alpha)$ sur le cylindre de focalisation.

Le tableau donne quelques exemples de dispersions en longueurs d'onde (u. x.) et en énergies (eV), pour quelques systèmes réticulaires commodes.

Lorsque la position du porte-plaque s'écarte beaucoup de 90° $\left(\text{soit } 2\,|\varphi - \alpha| > \frac{\pi}{2}\right)$, les défauts de focalisation commencent à se faire sentir. Il devient préférable de passer au cas R. Le tube est placé en R. La réflexion ne peut, pratiquement, se faire que sur la surface concave du cristal; il n'y a donc qu'un système réticulaire utilisable par lame et c'est, pour le mica et le gypse, la face de clivage principal. Le spectrographe doit être incliné de $\frac{\pi}{2} - \varphi_R$ suivant l'angle de Bragg φ_R, calculé pour la longueur d'onde moyenne. Le porte-plaque est placé à $2\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_R\right)$ par rapport au centre de courbure du cristal. Le tableau indique les dispersions en u. x. et en électronvolts pour le mica et le gypse jusqu'à la longueur d'onde limite, λ_{max}, correspondant à l'angle limite de ce montage (81° 30′).

Notons qu'afin d'éliminer autant que possible les rayonnements parasites, il y a lieu de disposer, entre le tube et le cristal, ainsi qu'entre le cristal et la plaque, des écrans métalliques percés d'ouvertures convenables. L'élimination de ces rayonnements est beaucoup plus difficile dans le cas R que dans le cas T.

Le *pouvoir séparateur* est tel qu'avec un bon mica les raies $K\beta_1$ et β_3 du molybdène, par exemple, séparées par environ 0,5 u. x., sont dédoublées sous une dispersion de 20 u. x./mm. Il faut remarquer que la dispersion des longueurs d'onde est beaucoup plus petite, en pratique, dans la région des grandes longueurs d'onde; mais que, malgré cela, la dispersion dans l'échelle des énergies augmente beaucoup avec λ. Ce fait entraîne rapidement une grande amélioration du pouvoir séparateur vers l'ultraviolet extrême, en ce qui concerne les séparations énergétiques. Cependant, les émissions spectrales prennent, aux faibles fréquences, l'aspect connu de bandes complexes dont la largeur intrinsèque fait tomber le pouvoir séparateur apparent dans l'échelle des longueurs d'onde.

Notre montage permet déjà, malgré le diamètre relativement faible du spectrographe, et donc dans de bonnes conditions de luminosité, l'analyse des niveaux de faible énergie, tels que les niveaux de conductibilité ou les niveaux réticulaires de Bril-

louin, qui se manifestent à la fois dans les spectres d'absorption de fréquences moyennes et dans la région des rayons X mous.

On notera, sur les clichés de la planche I, la qualité du cristal analyseur (que traduit la finesse des spectres de rayons durs) et la largeur propre des émissions de basses fréquences (enregistrées avec le même cristal).

Afin d'améliorer la qualité des spectres *dans le cas R* pour les petits angles de Bragg φ_R, le spectrographe pourrait être équipé avec un cristal ayant subi, par rodage, la retouche de Johannson [5].

Manuscrit reçu le 3 janvier 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, 194, p. 1479, 1932; *Ann. de Phys.*, 2e série, 1934, 1, p. 5.
[2] H. Johann, *Zeits. f. Phys.*, 1931, 69, p. 185.
[3] H. Hulubei et Y. Cauchois, *Disq. Mat. et Phys*, 1940, 1, fasc. I, p. 141.
[4] Y. Cauchois, *Ann. da Fac. de Ciencias do Porto*, 1943, 28,
[5] T. Johannson, *Zeits. f. Phys.*, 1933, 82, p. 507.

DÉFINITION CINÉMATIQUE DES OSCILLATIONS DE RELAXATION

Par Jean ABELÉ.

Sommaire. — L'auteur propose une définition cinématique des oscillations de relaxation conduisant au système suivant d'équations paramétriques

$$z = \cos\theta - f(\sin\theta), \qquad \omega t = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{-\sin\theta}{\frac{dz}{d\theta}}\, d\theta,$$

f désignant une fonction arbitraire assujettie à vérifier certaines conditions énoncées au cours de l'article.

Il justifie cette définition en montrant :

1° Qu'elle généralise la définition de l'oscillation sinusoïdale comme projection du mouvement circulaire;

2° Que les équations qui en résultent permettent, en adoptant pour f une fonction contenant un coefficient arbitraire, d'obtenir des oscillations évoluant, suivant la valeur de ce coefficient, de la forme sinusoïdale aux formes les plus caractéristiques des oscillations de relaxation;

3° Que ces équations conduisent à des équations différentielles analogues à celle de Van der Pol, plusieurs propriétés dynamiques des oscillations de relaxation apparaissant dès lors comme des conséquences de leurs propriétés cinématiques.

Introduction. — Depuis les travaux de Van der Pol, l'attention des physiciens s'est portée avec un intérêt croissant sur les phénomènes périodiques auxquels cet auteur a donné le nom d'oscillations de relaxation.

Ces phénomènes périodiques sont caractérisés par une dissymétrie entre les phases de croissance et de décroissance de la variable oscillatoire, la croissance étant lente et la décroissance rapide, ou réciproquement, et par le fait que le passage de la phase de croissance à la phase de décroissance a lieu lorsque la variable oscillatoire atteint une valeur déterminée, qui constitue dès lors son maximum et définit l'amplitude de l'oscillation.

C'est ainsi que varient, par exemple, le niveau de l'eau dans un vase de tantale alimenté par un mince filet liquide et la tension électrique d'un condensateur chargé à travers une résistance élevée et déchargé par une lampe au néon.

Une pareille forme d'oscillation suppose la variation à tout instant de l'énergie totale de l'oscillateur. Celui-ci ne constitue pas un système clos, mais un système ouvert sur l'extérieur, ce qui entraîne une dépendance de la vitesse de croissance ou de décroissance, et par suite de la période, vis-à-vis des grandeurs caractéristiques du milieu où l'oscillateur puise et restitue son énergie.

Ainsi *l'amplitude des oscillations de relaxation est bien déterminée et constante, tandis que leur période est plus ou moins arbitraire et sujette à variations.* On sait que l'inverse est vrai pour les oscillations sinusoïdales conservatrices d'énergie.

Malgré les caractères opposés de ces deux formes d'oscillations, il est possible d'insérer entre les types

extrêmes d'oscillateurs qui sont, d'une part, l'oscillateur rigoureusement sinusoïdal, d'autre part l'oscillateur à passage discontinu de la phase de croissance à la phase de décroissance, toute une série de types intermédiaires qui les relient. Le grand mérite de Van der Pol a été de montrer qu'une même équation différentielle contenant un paramètre variable peut rendre compte du fonctionnement de tous ces oscillateurs.

Rappelons, en la généralisant quelque peu, la forme de cette équation

$$\frac{d^2 z}{d(\omega t)^2} - \varepsilon[1 - \varphi_1(z)]\frac{dz}{d(\omega t)} + \psi_1(z) = 0, \qquad (1)$$

z et (ωt) sont des variables sans dimensions, ou variables *réduites*;

ε est un coefficient positif, lui aussi sans dimension;

$\varphi_1(z)$ est une *fonction paire*, comprise entre zéro et l'unité pour les faibles valeurs du module de z, et croissant rapidement avec ce module lorsqu'elle est supérieure à l'unité;

$\psi_1(z)$ est une fonction croissante de z, contenant le paramètre ε de telle façon qu'elle tende vers z quand ε tend vers zéro.

En posant pour simplifier $\varphi_1(z) = z^2$, $\psi_1(z) = z$, $\omega = 1$, on obtient l'équation suivante

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \varepsilon(1 - z^2)\frac{dz}{dt} + z = 0$$

qui est la forme originale et devenue classique de l'équation de Van der Pol. Nous désignerons l'équation (1) sous le nom d'*équation généralisée de* Van der Pol.

Bien avant les travaux de Van der Pol, Lord Rayleigh avait étudié une équation différentielle non linéaire semblable, que nous écrirons d'une façon analogue à (1)

$$\frac{d^2 z}{d(\omega t)^2} - \varepsilon\left\{1 - \varphi_2\left[\frac{dz}{d(\omega t)}\right]\right\}\frac{dz}{d(\omega t)} + \psi_2(z) = 0 \qquad (2)$$

et que nous désignerons sous le nom d'*équation généralisée de* Lord Rayleigh. Une fonction de $\frac{dz}{d(\omega t)}$ remplace la fonction de z présente dans le coefficient du second terme de (1) et est soumise aux mêmes conditions.

Même sous sa forme simplifiée, la discussion de l'équation de Van der Pol exige des calculs d'approximation assez longs et des intégrations graphiques pénibles dont les résultats, bien que très intéressants, sont limités. Si l'on en cherche la raison, on est tenté de répondre qu'elle se trouve dans le caractère non linéaire de l'équation, dont la solution est une fonction transcendante.

Cette réponse, en partie exacte, est en partie inexacte, car la fonction sinusoïdale est, elle aussi, une transcendante. *Mais cette transcendante nous est familière* et nous disposons, pour la définir, de multiples ressources autres que l'équation différentielle du second ordre à coefficients constants. Elle s'introduit en particulier en mécanique comme projection du mouvement circulaire uniforme, c'est-à-dire par *une définition purement cinématique*.

L'absence d'une semblable définition des oscillations de relaxation nous paraît être la principale lacune de nos connaissances en leur domaine. Le but du présent travail est de la combler.

Nous montrerons, dans une première partie, que la projection sur un axe fixe *parallèlement à un axe mobile* d'un mouvement circulaire *non uniforme* convenablement choisi, permet d'engendrer des oscillations possédant les propriétés ci-dessus décrites comme caractéristiques des oscillations de relaxation, et nous déduirons de ce mode de projection des formules générales qui en donnent une expression analytique.

Au cours de la seconde partie, nous construirons, dans un cas particulier choisi comme exemple, les courbes correspondant aux différentes valeurs d'un paramètre variable, et nous donnerons la formule permettant de calculer les fréquences ainsi que la courbe correspondant à cette formule.

Nous passerons, dans une troisième partie, de la cinématique à la dynamique en formant, dans le même cas particulier, l'équation différentielle du second ordre, et nous vérifierons qu'elle se ramène, soit à l'équation généralisée de Van der Pol, soit à l'équation généralisée de Lord Rayleigh.

I. Génération cinématique des oscillations de relaxation par projection sur un axe fixe, parallèlement à un axe mobile, d'un mouvement circulaire non uniforme.

1. Conventions relatives au mode de projection. — Considérons, comme pour la définition des fonctions trigonométriques, un vecteur unitaire OM décrivant l'angle θ à partir de OZ dans le sens indiqué par la flèche (*fig.* 1). Sa projection $Om = z$ sur le diamètre ZZ′ du cercle engendré par M définit une variable réduite égale au quotient par une amplitude A de la variable non réduite qui lui correspond. Cette dernière sera désignée par le produit (Az).

L'axe YY′, parallèlement auquel est effectuée la projection, peut osciller autour de O. L'angle β qu'il forme avec ZZ′ est donc variable, ainsi que son complément α.

Les coordonnées z et y sont données par les formules

$$z = \frac{\sin(\beta - \theta)}{\sin\beta} = \frac{\cos(\theta + \alpha)}{\cos\alpha}, \quad y = \frac{\sin\theta}{\sin\beta} = \frac{\sin\theta}{\cos\alpha}. \qquad (3)$$

Il suffit d'adjoindre à l'expression donnant z une relation entre un des angles α ou β et θ pour que z soit complètement déterminé en fonction de θ.

L'oscillation de l'axe YY′ peut être apériodique ou périodique et, si elle est périodique, elle peut être asynchrone ou synchrone de la rotation du vecteur OM; nous avons utilisé ailleurs [1] la première de ces trois hypothèses, nous n'envisagerons ici que la dernière.

Fig. 1. — La lettre β désigne l'angle $\widehat{ZOY}$, et non MOY.

2. Génératrice d'une oscillation de relaxation.

— Lorsque les deux mouvements sont synchrones, il est avantageux de déterminer z en fonction de θ par une relation entre le vecteur $Op = y$ et un des angles α ou β. Cette relation est l'équation en coordonnées polaires de la courbe C décrite par le point p, projection de M sur l'axe oscillant.

Si de l'équation de C en coordonnées polaires nous passons à son équation en coordonnées cartésiennes rectangulaires dans le système d'axes (OX, OZ) et si nous désignons par $f(x)$ l'ordonnée qp, la figure 1 montre que la courbe C jouit d'une propriété remarquable. On a en effet

$$z = p\mathrm{M} = q\mathrm{M} - f(x),$$

or

$$q\mathrm{M} = \cos\theta, \qquad x = \sin\theta,$$

d'où

$$z = \cos\theta - f(\sin\theta). \tag{4}$$

Construisons dans un système d'axes rectangulaires (O, θ, z) la courbe d'équation (4) et la sinusoïde $z = \cos\theta$ que nous appellerons *sinusoïde de référence* (*fig.* 2). La fonction $f(\sin\theta)$ est égale à la différence des ordonnées de ces deux courbes (indiquée avec son sens par des flèches). Elle mesure la transformation subie par le mouvement projeté de M, du fait de l'oscillation de l'axe parallèlement auquel a lieu la projection.

A la courbe C, définie par la fonction $f(x)$ qui représente son ordonnée dans le système d'axes (OX, OZ), nous donnons le nom de *génératrice* de l'oscillation de relaxation.

Fig. 2. — En trait interrompu : courbe d'équation $z = \cos\theta$. En trait continu : courbe d'équation $z = \cos\theta - f(\sin\theta)$.

3. Conditions imposées à la génératrice.

— Déterminons les conditions à imposer à la génératrice en vue d'obtenir des oscillations douées des propriétés essentielles des oscillations de relaxation.

La *première* de ces conditions est que la fonction $f(x)$ et ses deux premières dérivées s'annulent en même temps que x, en sorte que la génératrice passe par l'origine et y ait un point d'inflexion à tangente horizontale. En vertu de cette condition, les maxima et minima de la courbe d'équation (4) sont égaux à ceux de la sinusoïde de référence et ont lieu pour les mêmes valeurs de θ. De plus, les deux courbes se traversent à chaque maximum et minimum (cf. *fig.* 2), en sorte que, si l'oscillation de relaxation croît plus lentement que la sinusoïde immédiatement avant un maximum, elle décroît plus rapidement immédiatement après, et réciproquement.

Ainsi sont sauvegardées l'*invariance de l'amplitude* et la *dissymétrie de croissance*, propriétés que nous regardons comme caractéristiques des phénomènes de relaxation.

La *seconde* condition concerne l'évolution de la génératrice de part et d'autre de l'origine et en restreint le domaine à l'espace limité par deux demi-cercles tracés de Z et Z′ comme centres avec l'unité comme rayon et tangents en O (*fig.* 3).

En vertu de cette condition le module de z ne peut être supérieur à l'unité et les maxima et minima relatifs atteints pour $\theta = k\pi$ sont aussi des maxima et minima *absolus*.

De plus, la partie de la génératrice effectivement parcourue par la projection de M sur l'axe mobile est limitée par deux droites parallèles à ZZ′ passant par X et X′, en sorte que les points où la génératrice

[1] *Thèse*, Paris, 1943 et *Annales françaises de Chronométrie*, 1942, fasc. 3-4; 1re Partie, Chapitre V. L'objet de cette thèse est de démontrer la possibilité de réaliser, en théorie et en pratique, un oscillateur à la fois non linéaire et rigoureusement sinusoïdal, susceptible en conséquence de concilier la stabilité de l'amplitude et la stabilité de la fréquence.

coupe ces droites sont, pour le point mobile p, des points de rebroussement.

Nous imposerons enfin, mais uniquement en vue de simplifier notre étude, une *troisième* condition à la génératrice, en exigeant qu'elle admette l'origine comme centre de symétrie. Il y a alors dans le plan (z, θ) symétrie par rapport à l'axe des θ des deux moitiés, positive et négative, de la courbe représentative de l'oscillation si on les déphase d'une demi-période (cf. *fig.* 2).

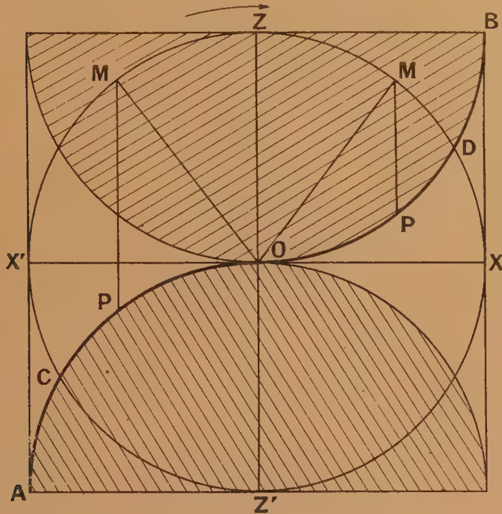


Fig. 3.

Une conséquence de cette symétrie est que la période de l'oscillation de l'axe est égale à la moitié de la période de rotation du vecteur OM.

4. Loi de mouvement du vecteur tournant. — Soit ω la vitesse angulaire constante du vecteur OM lorsque, α restant constamment nul, la projection de M sur ZZ' se meut d'un mouvement sinusoïdal. Nous adopterons le produit (ωt) comme variable temporelle *réduite*. On a alors

$$\frac{d\theta}{d(\omega t)} = 1 \qquad \text{et} \qquad (\omega t) = \theta - \theta_0. \qquad (5)$$

Recherchons la loi de mouvement qu'il convient d'adopter lorsque l'axe YY' est animé d'un mouvement oscillatoire synchrone du mouvement de rotation.

Une question préalable se pose. Nous avons vu que l'oscillation de l'axe YY' transformait, moyennant quelques conditions simples imposées à la génératrice, la sinusoïde de référence en courbes présentant les caractères des oscillations de relaxation. Puisque le mouvement uniforme défini par les équations (5) conserve la forme de ces courbes lorsqu'on passe de la variable θ à la variable (ωt), il peut sembler inutile d'introduire entre ces variables une relation non linéaire. Deux raisons cependant concourent à rendre cette introduction nécessaire.

La *première* raison est tirée du caractère de *variabilité de la période* que nous avons signalé dans notre description initiale des oscillations de relaxation. Les facteurs concrets responsables de cette variabilité sont représentés mathématiquement par les paramètres qui figurent dans la fonction $f(x)$. La loi de mouvement du vecteur tournant doit donc dépendre de cette fonction.

La *seconde* raison est tirée de l'impuissance du système de projection par axe oscillant à rendre compte, *à lui seul*, des *formes extrêmes* que peuvent revêtir les oscillations de relaxation.

Pour démontrer cette impuissance, donnons à la génératrice la limite des formes qu'elle peut recevoir en la constituant par les deux quarts de cercle ACO et ODB et étudions les variations de l'élongation lorsque l'extrémité M du vecteur tournant décrit à vitesse constante l'arc de cercle X'ZD (*fig.* 3). L'élongation étant égale au segment PM mené parallèlement à OZ de la génératrice au cercle, on voit qu'elle reste constamment égale à l'unité pendant que M décrit l'arc X'Z et qu'elle décroît de l'unité à zéro pendant que M décrit l'arc ZD. Tandis que la croissance infiniment ralentie qui précède le passage de M par Z donne bien la limite du ralentissement que l'on observe sur les parties à faible pente des courbes obtenues par Van der Pol, la vitesse de décroissance qui suit le maximum, loin d'être une limite supérieure, est inférieure à celle des parties à forte pente de ces mêmes courbes et l'on ne comprend pas qu'une discontinuité puisse séparer ces deux phases de l'oscillation.

Ces caractères ne peuvent être obtenus que par une variation de la vitesse angulaire du vecteur tournant. Cette vitesse doit passer, plus ou moins rapidement, d'une valeur inférieure à l'unité à une valeur supérieure lorsque M passe par Z dans le sens indiqué sur les figures 1 et 3.

L'hypothèse la plus simple permettant d'obtenir ce résultat consiste à donner à la vitesse angulaire $\frac{d\theta}{d(\omega t)}$ la valeur que possède le *rapport de la pente de l'oscillation de relaxation à la pente de la sinusoïde de référence* dans le système de référence (O, z, θ) de la figure 2.

Nous poserons donc

$$\frac{d\theta}{d(\omega t)} = \frac{\frac{dz}{d\theta}}{-\sin\theta}, \qquad (6)$$

d'où

$$d(\omega t) = \frac{-\sin\theta}{\frac{dz}{d\theta}}\, d\theta. \qquad (6^{bis})$$

Cette convention recevra sa pleine justification de l'étude des cas particuliers.

5. **Équations paramétriques générales des oscillations de relaxation.** — L'adjonction à l'équation (4) de l'intégrale de l'équation (6 *bis*) constitue un système d'équations paramétriques reliant l'élongation z à la variable temporelle réduite ωt

$$z = \cos\theta - f(\sin\theta), \tag{4}$$

$$(\omega t) = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{-\sin\theta}{\frac{dz}{d\theta}} d\theta. \tag{7}$$

Ces équations résultent de la définition cinématique que nous avons donnée des oscillations de relaxation. Mais on pourrait les poser *a priori*, dans l'esprit de la méthode axiomatique, avec les conditions précédemment énoncées pour la fonction arbitraire qui y figure, conditions auxquelles il faut ajouter celle d'après laquelle l'intégrale du second membre de (7) prise entre o et 2π doit toujours être positive et finie. On aurait ainsi une *définition analytique formelle* des oscillations de relaxation; les considérations qui précèdent n'en donneraient qu'une *représentation*. Au lecteur de choisir le point de vue qu'il préfère (²).

Nous allons appliquer les équations (4)-(7) à un cas particulier, en étudiant successivement quelques propriétés cinématiques et dynamiques de la famille d'oscillations obtenue en adoptant pour la génératrice l'équation la plus simple satisfaisant aux conditions imposées.

II. Propriétés cinématiques de la famille d'oscillations définie par la génératrice d'équation $f(x) = ax^3$.

1. **Équations paramétriques.** — La fonction $f(x)$ la plus simple qui s'annule ainsi que ses deux premières dérivées en même temps que x et qui soit symétrique par rapport à l'origine est ax^3. Les autres conditions pourront être satisfaites en limitant le domaine des valeurs du module de a.

Les équations (4) et (7) deviennent alors

$$z = \cos\theta - a\sin^3\theta, \tag{8}$$

$$(\omega t) = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{1 + 3a\sin\theta\cos\theta}. \tag{9}$$

(²) Il se trouvera peut-être des lecteurs qui estimeront arbitraire le choix des propriétés (constance de l'amplitude, variabilité de la période, dissymétrie de croissance et de décroissance) par lesquelles nous avons caractérisé les oscillations de relaxation; choix qui est au point de départ de notre construction cinématique. Nous les invitons à lire dans les *Principes fondamentaux de physique théorique* de J. L. Destouches, t. I, Chap. V, les observations de cet auteur sur la nécessité préalable à toute axiomatique d'une *Synthèse inductive* (*cf.* en particulier les paragraphes 10 et 11). Nous avouerons ensuite sans aucune gêne que nous ne prétendons point convaincre le lecteur, mais que nous espérons entraîner son adhésion en lui permettant de saisir intuitivement l'idée générale qui nous a guidé.

L'équation (9) s'intègre sans difficulté et donne

$$(\omega t) = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{9}{4}a^2}}\left[\operatorname{arc\,tg}\frac{\operatorname{tg}\theta+\frac{3}{2}a}{\sqrt{1-\frac{9}{4}a^2}} - \operatorname{arc\,tg}\frac{\operatorname{tg}\theta_0+\frac{3}{2}a}{\sqrt{1-\frac{9}{4}a^2}}\right]. \tag{10}$$

En faisant $\theta = \frac{\pi}{2}$ et $\theta_0 = -\frac{\pi}{2}$ et en doublant le résultat du calcul, on obtient la période (ωT)

$$(\omega T) = \frac{2\pi}{\sqrt{1-\frac{9}{4}a^2}}. \tag{11}$$

2. **Variation de fréquence en fonction du coefficient a.** — La période donnée par la relation (11) varie de 2π à $+\infty$ lorsque $|a|$ varie de o à 2/3. Mais il est plus simple et plus intéressant d'étudier les variations de la fréquence définie par

$$F = \frac{1}{(\omega T)} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{1-\frac{9}{4}a^2}. \tag{12}$$

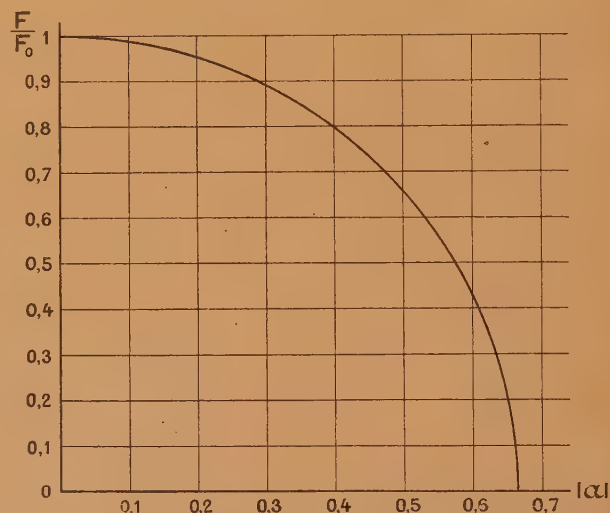


Fig. 4.

Désignons par F_0 la fréquence correspondant à $a = 0$. Si nous portons en ordonnée, avec une échelle graduée de o à 1, les fréquences *relatives* $\frac{F}{F_0}$ et si nous portons en abscisses $|a|$ avec une échelle dilatée par rapport à la précédente, le coefficient de multiplication des intervalles étant 3/2, la courbe donnant la variation des fréquences est un quart de cercle de centre O (*fig.* 4).

3. **Variation de forme des courbes en fonction du coefficient a.** — Pour comparer les courbes

obtenues en donnant différentes valeurs au coefficient a, il est intéressant de changer l'échelle des abscisses de façon à rendre les périodes identiques. Il suffit pour cela de substituer à la variable (ωt) le rapport $\frac{t}{T}$ dont l'expression s'obtient en divisant membre à membre les équations (10) et (11)

$$\frac{t}{T} = \frac{(\omega t)}{(\omega T)} = \frac{1}{2\pi}\left[\operatorname{arc\,tg}\frac{\operatorname{tg}\theta + \frac{3}{2}a}{\sqrt{1-\frac{9}{4}a^2}} - \operatorname{arc\,tg}\frac{\operatorname{tg}\theta_0 + \frac{3}{2}a}{\sqrt{1-\frac{9}{4}a^2}}\right]. \quad (13)$$

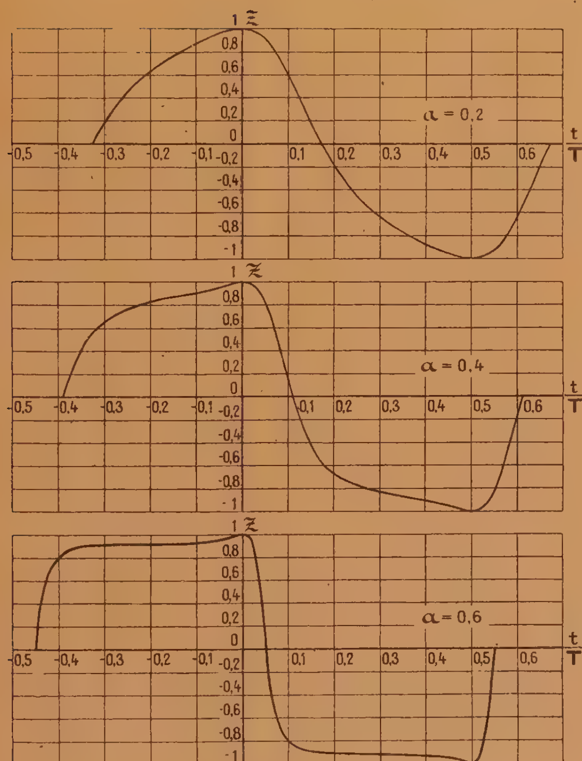


Fig. 5.

Nous poserons $\theta_0 = 0$, ce qui revient à prendre pour origine l'abscisse du maximum de z. Il suffit alors de faire varier θ de 0 à π pour obtenir la moitié de la courbe, l'équation (13) donnant les abscisses et l'équation (8) les ordonnées. L'autre moitié s'obtient par glissement et retournement.

Les trois courbes de la figure 5 ont été obtenues en donnant à a les valeurs $+0{,}2$, $+0{,}4$, $+0{,}6$. En adoptant les valeurs négatives correspondantes on obtiendrait des courbes symétriques des précédentes par rapport à Oz.

L'analogie de ces courbes avec celles qu'a obtenues Van der Pol est frappante.

III. Propriétés dynamiques de la famille d'oscillations définie par la génératrice d'équation $f(x) = ax^3$.

1. Expressions générales de la vitesse et de l'accélération. — De l'équation (6) qui détermine la vitesse angulaire $\frac{d\theta}{d(\omega t)}$ du vecteur tournant OM on déduit

$$\frac{dz}{d(\omega t)} = \frac{dz}{d\theta}\,\frac{d\theta}{d(\omega t)} = \frac{dz}{d\theta}\,\frac{\frac{dz}{d\theta}}{-\sin\theta} = \frac{\left(\frac{dz}{d\theta}\right)^2}{-\sin\theta}, \quad (14)$$

$$\frac{d^2 z}{d(\omega t)^2} = \frac{d}{d\theta}\left[\frac{\left(\frac{dz}{d\theta}\right)^2}{-\sin\theta}\right]\frac{\frac{dz}{d\theta}}{-\sin\theta}. \quad (15)$$

2. Formation de l'équation différentielle du deuxième ordre admettant (8)-(9) comme solution périodique. — Nous allons appliquer les formules générales (14) et (15) à l'équation (8) : $z = \cos\theta - a\sin^3\theta$ et nous montrerons que la relation entre z, $\frac{dz}{d(\omega t)}$ et $\frac{d^2z}{d(\omega t)^2}$ peut être mise, suivant le signe de a, sous la forme, soit de l'équation généralisée de Van der Pol, soit de l'équation généralisée de Lord Rayleigh

$$\frac{dz}{d(\omega t)} = \frac{d}{d(\omega t)}(\cos\theta - a\sin^3\theta) = -\sin\theta(1 + 3a\sin\theta\cos\theta)^2, \quad (16)$$

$$\begin{aligned}\frac{d^2z}{d(\omega t)^2} = -\,&[\cos\theta(1+3a\sin\theta\cos\theta)^2 \\ &+ 6a\sin\theta(1+3a\sin\theta\cos\theta)(\cos^2\theta - \sin^2\theta)] \\ &\times(1+3a\sin\theta\cos\theta) \\ = -\,&[\cos\theta + 9a\sin\theta\cos^2\theta - 6a\sin^3\theta] \\ &\times(1+3a\sin\theta\cos\theta)^2 \\ = -\,&3a(2\sin^2\theta - 3\cos^2\theta)[-\sin\theta(1+3a\sin\theta\cos\theta)^2] \\ &-\cos\theta(1+3a\sin\theta\cos\theta)^2.\end{aligned}$$

L'équation différentielle cherchée est donc, θ pouvant être considéré comme une fonction, soit de z, soit de $\frac{dz}{d(\omega t)}$,

$$\frac{d^2z}{d(\omega t)^2} + 3a(2\sin^2\theta - 3\cos^2\theta)\frac{dz}{d(\omega t)} + \cos\theta(1+3a\sin\theta\cos\theta)^2 = 0. \quad (17)$$

Supposons d'abord $a < 0$, nous écrirons (17) sous la forme suivante :

$$\frac{d^2z}{d(\omega t)^2} + 6a\left(1 - \frac{5}{2}\cos^2\theta\right)\frac{dz}{d(\omega t)} + \cos\theta(1+3a\sin\theta\cos\theta)^2 = 0. \quad (17^{bis})$$

Il suffit alors de poser

$$6a = -\varepsilon \quad (\varepsilon > 0), \quad (18)$$

$$\frac{5}{2}\cos^2\theta = \varphi_1(z), \quad (19)$$

$$\cos\theta(1+3a\sin\theta\cos\theta)^2 = \cos\theta\left(1 - \frac{\varepsilon}{2}\sin\theta\cos\theta\right)^2 = \psi_1(z) \quad (20)$$

pour que l'équation (17 *bis*) se ramène à l'équation généralisée de Van der Pol :

$$\frac{d^2 z}{d(\omega t)^2} - \varepsilon[1 - \varphi_1(z)]\frac{dz}{d(\omega t)} + \psi_1(z) = 0. \qquad (1)$$

Supposons maintenant $a > 0$, nous écrirons (17) sous la forme suivante :

$$\frac{d^2 z}{d(\omega t)^2} - 9a\left(1 - \frac{5}{3}\sin^2\theta\right)\frac{dz}{d(\omega t)} + \cos\theta(1 + 3a\sin\theta\cos\theta)^2 = 0. \qquad (17^{ter})$$

Il suffit alors de poser

$$9a = \varepsilon \qquad (\varepsilon > 0), \qquad (21)$$

$$\frac{5}{3}\sin^2\theta = \varphi_2\left[\frac{dz}{d(\omega t)}\right], \qquad (22)$$

$$\cos\theta(1 + 3a\sin\theta\cos\theta)^2 = \cos\theta\left(1 + \frac{\varepsilon}{3}\sin\theta\cos\theta\right)^2 = \psi_2(z) \qquad (23)$$

pour que l'équation (17 *ter*) se ramène à l'équation généralisée de Lord Rayleigh :

$$\frac{d^2 z}{d(\omega t)^2} - \varepsilon\left\{1 - \varphi_2\left[\frac{dz}{d(\omega t)}\right]\right\}\frac{dz}{d(\omega t)} + \psi_2(z) = 0. \qquad (2)$$

3. **Variation des fonctions $\varphi_1(z)$ et $\psi_1(z)$.** — En associant l'équation (8) aux équations (19) et (20)

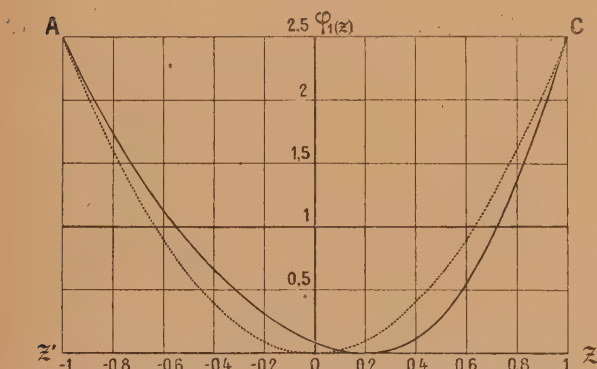


Fig. 6.

nous obtenons un système d'équations paramétriques qui permet de construire les courbes représentant les variations des fonctions $\varphi_1(z)$ et $\psi_1(z)$.

$$z = \cos\theta - a\sin^3\theta, \qquad (8)$$

$$\varphi_1(z) = \frac{5}{2}\cos^2\theta, \qquad (19)$$

$$\psi_1(z) = \cos\theta(1 + 3a\sin\alpha\cos\theta)^2. \qquad (20)$$

La même méthode permettrait d'étudier les fonctions $\varphi_2\left[\frac{dz}{d(\omega t)}\right]$ et $\psi_2(z)$ à l'aide des équations (8), (16), (22) et (23).

La figure 6 donne deux courbes représentant la variation de $\varphi_1(z)$: 1° pour $a = 0$ (en trait interrompu), 2° pour $a = -0{,}2$ (en trait continu). La première est une parabole à axe vertical dirigé vers le haut, dont le sommet est à l'origine des coordonnées. Elle est identique, à une constante près, à la parabole représentant la fonction z^2 qui figure dans le coefficient du second terme de l'équation simplifiée de Van der Pol. La seconde courbe résulte d'une déformation de la première, les extrémités A et C restant fixes et le sommet subissant le long de l'axe des z une translation égale à $-a$.

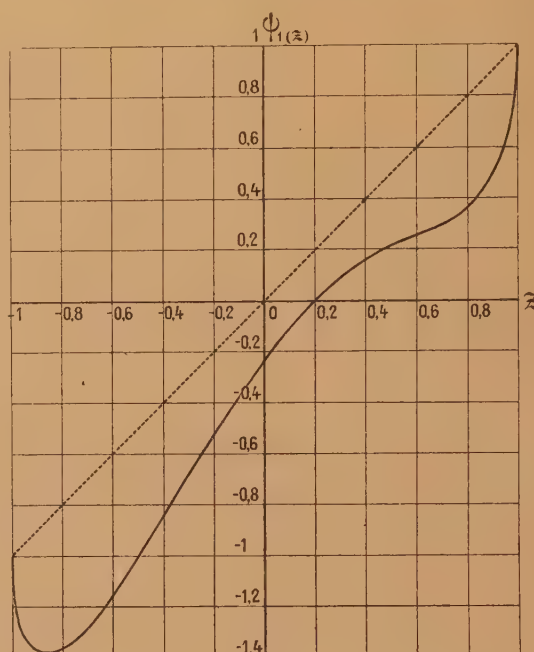


Fig. 7.

Cette déformation ne modifie pas essentiellement le mécanisme de l'amorçage des oscillations et de la limitation de leur amplitude. Pour les faibles valeurs de $|z|$, $\varphi_1(z)$ reste inférieur à l'unité et l'amortissement est négatif, ce qui provoque l'amorçage des oscillations. Pour les valeurs élevées de $|z|$, $\varphi_1(z)$ est supérieur à l'unité et croît rapidement, l'amortissement est alors positif et rapidement croissant; de là résultent la limitation de l'amplitude et l'existence d'un régime permanent.

Remarquons que, du fait même de notre définition des oscillations de relaxation, l'amplitude du régime permanent est rigoureusement constante, alors qu'elle est légèrement variable dans l'oscillateur régi par l'équation simplifiée de Van der Pol lorsque l'on fait varier ε.

La figure 7 donne de même deux courbes représentant la variation de $\psi_1(z)$: 1° pour $a = 0$ (en trait interrompu), 2° pour $a = -0{,}2$ (en trait continu). La première est une droite passant par l'origine

et bissectant l'angle des axes de coordonnées, elle est identique à la droite représentative de la fonction z qui figure dans le troisième terme de l'équation simplifiée de Van der Pol. La seconde peut être considérée comme une déformation de la première, la partie médiane subissant, avec une légère ondulation, une translation vers le bas et les parties extrêmes étant fortement incurvées. Cette déformation appelle deux remarques.

1° On sait que dans le cas de l'équation linéaire à coefficients constants le facteur d'amortissement, s'il est faible, influe peu sur la période qui est surtout déterminée par le coefficient du troisième terme. De même, dans le cas de l'équation *non linéaire*, le troisième terme joue un rôle plus important que le second dans la détermination de la période. Dans l'équation simplifiée de Van der Pol, qui respecte la linéarité du troisième terme, la période varie peu pour les faibles valeurs de ε et elle ne tend vers l'infini que lorsque ε tend lui-même vers l'infini. Dans l'équation généralisée (17 *bis*) la non-linéarité du troisième terme entraîne une variation beaucoup plus rapide de la période en fonction de ε et celle-ci tend vers l'infini quand ε tend vers 4.

2° L'altération progressive du troisième terme pour des valeurs croissantes de ε suit normalement celle du second terme dans l'équation de tout oscillateur concret entretenu par l'introduction d'une *résistance négative*. Une semblable résistance n'est en effet presque jamais une résistance *pure*, c'est-à-dire que la force d'entretien *n'est presque jamais rigoureusement en phase avec la vitesse.*

Elle se comporte comme la somme de deux composantes, l'une en phase et l'autre en quadrature avec la vitesse. La première rend non linéaire le second terme de l'équation et la seconde rend non linéaire le troisième terme.

La composante en quadrature peut être diminuée ou partiellement compensée par divers procédés, elle n'est jamais complètement négligeable; elle l'est d'autant moins que la valeur moyenne de la force d'entretien est plus élevée, c'est-à-dire que ε va en croissant. Ainsi l'équation que nous avons proposée dans l'introduction sous le nom d'équation *généralisée* de Van der Pol et qui se distingue de l'équation simplifiée du même auteur par la substitution de la fonction $\psi_1(z)$ à z, est-elle plus proche des conditions réelles d'entretien. Il est d'autant plus intéressant de constater que c'est à une semblable équation que conduit, dans le cas particulier étudié ci-dessus, la définition des oscillations de relaxation que nous proposons.

Conclusions. — Bien que nous n'ayons étudié dans la IIe et la IIIe Partie de ce travail qu'un cas particulier et que notre intention soit de généraliser cette étude avant de formuler des conclusions d'ensemble, nous croyons cependant que les résultats déjà obtenus jettent un jour nouveau sur la méthode avec laquelle il convient d'aborder l'étude des phénomènes de relaxation.

S'il s'agit de phénomènes concrets, tels que les battements du cœur, l'évolution statistique de certaines espèces biologiques, etc., les équations auxquelles nous avons abouti permettront de rechercher la forme de génératrice qui leur correspond, et l'exemple étudié ci-dessus nous autorise à penser que des génératrices relativement simples aideront à représenter, à comparer et à classer ces phénomènes.

S'il s'agit d'étudier les propriétés théoriques des oscillateurs entretenus, la création d'une cinématique des oscillations de relaxation permettra de classer ces propriétés en deux catégories : celles qui proviennent de la *non-sinusoïdalité* des intégrales et qu'il nous apparaît désormais possible de déduire directement du système d'équations que nous proposons, et celles qui proviennent de la *non-linéarité* des équations différentielles et qui exigeront toujours une étude de ces équations (c'est le cas par exemple de la synchronisation et de la démultiplication de fréquence) [3]. Mais même pour l'étude de ces dernières, une cinématique des oscillations de relaxation sera utile et permettra en particulier de mieux comprendre le mode de formation des équations différentielles.

[3] Le fondement de la distinction de ces deux catégories de propriétés repose sur l'existence d'équations non linéaires admettant une solution de régime permanent parfaitement sinusoïdale, les oscillateurs régis par ces équations étant susceptibles d'être synchronisés et démultipliés. *Cf.* Y. ROCARD, *Dynamique générale des vibrations*, Chap. XV, Paris, Masson, 1943 et notre thèse déjà citée.

Manuscrit reçu le 24 mars 1945.

INTERACTIONS MOLÉCULAIRES ET THÉORIES DE LA VISCOSITÉ ET DE LA DIFFUSION THERMIQUE DES GAZ

Par ANDRÉ FOURNIER.

Sommaire. — La meilleure représentation de l'énergie potentielle d'interaction moléculaire est la forme de Lennard-Jones. En adoptant les exposants 12 et 6, on peut faire l'étude des propriétés d'un gaz à l'aide de deux constantes, la distance r_0 à laquelle le potentiel s'annule et la profondeur E_m du trou de potentiel. Celle-ci est reliée à la température critique; les données expérimentales ne sont pas suffisantes pour la rattacher à l'énergie de vaporisation. Le simple potentiel répulsif en r^{-s} prévoit un coefficient de viscosité η proportionnel à une puissance γ de la température absolue et un facteur de diffusion thermique indépendant de la température. Le potentiel de Lennard-Jones, en accord avec les résultats expérimentaux, conduit à une valeur de $\gamma = \frac{d \ln \eta}{d \ln T}$ décroissant quand la température augmente et à un facteur de diffusion thermique variable avec la température. Étant donné le nombre de constantes caractéristiques du gaz, on peut mettre les résultats sous une forme réduite où n'intervient que la température réduite $\frac{T}{T_c}$. Cette forme de la loi des états correspondants n'est qu'approchée; cela tient à ce que l'approximation de la forme exponentielle de la partie répulsive du potentiel (valeur finie pour $r = 0$, troisième constante caractéristique) par une forme en r^{-s} devrait probablement être faite avec un exposant s variant un peu d'un corps à l'autre.

1. Potentiels d'interaction. — La théorie cinétique des gaz représenta d'abord les molécules par des sphères rigides et élastiques de diamètre σ; l'énergie potentielle (ou, pour abréger, le potentiel) d'interaction E de deux telles molécules dont les centres sont distants de r est nulle pour $r > \sigma$ et infinie pour $r < \sigma$ (*fig.* 1 *a*). Un des grands succès

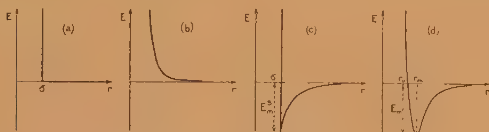


Fig. 1.

de la théorie fut de prévoir l'indépendance du coefficient de viscosité d'un gaz avec la pression. Mais ce coefficient était trouvé proportionnel à la racine carrée de la température absolue $\sqrt{T}$, alors que l'expérience indiquait une variation nettement plus rapide.

Maxwell considéra alors les molécules comme des centres de force répulsive proportionnelle à une puissance négative de la distance (potentiel d'interaction 1 *b* en r^{-s}) et prit $s = 4$, valeur pour laquelle les calculs se simplifient énormément; il trouva le coefficient de viscosité proportionnel à T, variation cette fois plus rapide que celle donnée par l'expérience. Chapman et Enskog entreprirent les calculs compliqués valables pour une valeur quelconque de s, examinèrent les divers phénomènes de viscosité, conductibilité thermique, diffusion, et découvrirent théoriquement le phénomène de diffusion thermique [1].

Dans tous ces calculs les forces intermoléculaires attractives étaient négligées; ces forces de cohésion sont l'origine du terme de pression interne de l'équation d'état et deviennent évidemment importantes dans les états condensés, solide ou liquide. Elles sont en première approximation négligeables aux distances intermoléculaires moyennes d'un gaz dans les conditions ordinaires; mais Sutherland montra que la présence de ce champ attractif autour de la sphère de diamètre σ du modèle 1 *a* cause des collisions intermoléculaires qui n'auraient pas lieu sans cela, et il en déduisit pour le coefficient de viscosité une formule bien vérifiée dans d'assez grands intervalles de température. Le potentiel utilisé, avec partie attractive en $-r^{-s'}$, est de la forme 1 *c*. On peut d'ailleurs distinguer deux cas : le potentiel de Sutherland pour lequel la partie attractive est très faible; la profondeur du trou de potentiel E_m^S intervient seule dans les résultats des calculs et non l'exposant s'; et le potentiel plus général de Langevin-Keesom pour lequel cet exposant subsiste dans les résultats [2].

Quand le potentiel attractif devient de plus en plus important, on est conduit à prendre pour le modèle 1 *b* un exposant s de plus en plus petit (jusqu'à 3,6 pour l'ammoniac), et ce modèle repré-

sente de moins en moins bien les faits. Le potentiel exact, de symétrie sphérique en moyenne seulement pour la plupart des molécules, est certainement de la forme 1 *d* et Lennard-Jones l'a représenté par une formule du type

$$\lambda r^{-s} - \lambda' r^{-s'} \quad (s > s'). \tag{1}$$

Ces interactions sont d'origine électrique, répulsives quand les couches électroniques des deux molécules arrivent à proximité l'une de l'autre, et attractives au loin. Slater [3] a montré que, dans le cas de l'hélium, le terme répulsif est exponentiel, mais la forme en r^{-s} constitue une approximation suffisante avec une valeur de s de l'ordre de 12. La théorie du terme attractif a été très développée.

2. **Forces de Van der Waals.** — C'est ainsi qu'on désigne les forces de cohésion intermoléculaires. Il s'agit, bien entendu, de molécules électriquement neutres et sans affinités chimiques entre elles.

En développant en série de $\frac{1}{r}$ le potentiel électrique créé par le système des charges de la molécule, on voit que ce système peut être considéré comme la superposition de répartitions dipolaire, quadripolaire, octopolaire, etc., d'importance décroissante. Les molécules peuvent porter de telles répartitions permanentes (par exemple dipôles permanents des molécules polaires), mais il s'y ajoute en tout cas des répartitions instantanées et induites.

On en déduit plusieurs sortes de forces attractives [4] :

1° Les forces d'orientation de Keesom entre arrangements 2^q-polaires permanents ($q = 1, 2, 3, \ldots$). Les potentiels d'interaction sont au premier ordre en $r^{-(q+q'+1)}$ et au second ordre en $r^{-2(q+q'+1)}$. Entre dipôles permanents ($q = q' = 1$), l'effet du premier ordre est nul; il subsiste l'effet du second ordre en r^{-6} dont l'expression est, en désignant par p les moments dipolaires et par k la constante de Boltzmann,

$$-\frac{2}{3kT}\,\frac{p^2 p'^2}{r^6}. \tag{2}$$

Pour les molécules non polaires, le premier terme non nul en moyenne est le terme du second ordre de quadripoles permanents en r^{-10} (pour les gaz rares, on peut affirmer que les moments quadripolaires permanents sont nuls). Quand la température augmente, ces forces d'orientation diminuent, car l'agitation thermique gêne de plus en plus l'arrêt dans les positions d'attraction (alignement des dipôles).

2° Les forces d'induction de Debye entre arrangements polaires permanents et arrangements polaires induits par les permanents. L'expression du potentiel d'attraction entre dipôle permanent et dipôle induit est

$$-\frac{\alpha p'^2 + \alpha' p^2}{r^6}, \tag{3}$$

où les α sont les polarisabilités. Ces forces d'induction sont indépendantes de l'agitation thermique, la répartition induite variant comme la répartition inductrice.

3° Les forces de dispersion de London. Ce sont les seules pour les molécules ne portant pas de distribution polaire permanente, mais même pour les molécules polaires ce sont les forces prépondérantes. Leur origine est analogue à celle des forces précédentes, mais les dipôles inducteurs sont instantanés. La mécanique classique, ne prévoyant pas d'oscillation résiduelle du système des charges autour de la distribution d'équilibre non polaire, ne pouvait en rendre compte. Ces forces résultent en somme de la tendance qu'ont les charges de 2 molécules à effectuer leurs mouvements en phase. Le potentiel d'attraction est donné avec une bonne approximation par l'expression

$$-\frac{3}{2}\,\frac{\alpha\alpha'}{r^6}\,\frac{V_i V_i'}{V_i + V_i'}, \tag{4}$$

où les V_i sont les potentiels d'ionisation, suivie comme précédemment d'une série de termes en r^{-8}, r^{-10}, ...

En résumé, dans tous les cas le terme principal du potentiel attractif est en r^{-6}.

3. **Équation d'état.** — Prenons le cas d'un gaz pur. Toutes les molécules sont identiques ou diffèrent tout au plus par les différents isotopes des atomes constituants. Les structures électroniques de deux composés isotopiques sont identiques, puisqu'elles dépendent essentiellement des charges nucléaires et non des petites variations de masse (sauf peut-être pour les tout premiers éléments). Les potentiels d'interaction entre molécules isotopiques sont donc identiques.

L'interaction moléculaire est représentée par un potentiel de Lennard-Jones avec $s = 12$ et $s' = 6$. Exprimons-le sous une forme qui mette en évidence deux constantes caractéristiques : la valeur absolue du minimum d'énergie potentielle E_m, profondeur du trou de potentiel, et la distance r_0 pour laquelle le potentiel s'annule, distance assimilable au diamètre de la molécule, étant donné la rapide montée du potentiel répulsif

$$E(r) = 4E_m\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]. \tag{5}$$

La force

$$F(r) = \frac{24E_m}{r}\left[2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right] \tag{6}$$

s'annule pour $r = r_m$ tel que

$$r_m^6 = 2 r_0^6. \qquad (7)$$

Quels renseignements peut-on tirer de l'équation d'état sur la valeur de E_m ? Cherchons l'équation d'état valable pour de faibles écarts à la loi des gaz parfaits, donc pour de faibles pressions, c'est-à-dire l'expression de PV en fonction des puissances croissantes de $\frac{1}{V}$, dont les coefficients s'appellent coefficients du viriel.

D'après le théorème du viriel de Clausius, l'énergie cinétique d'un gaz est égale à son viriel, valeur moyenne de $-\frac{1}{2}\Sigma(xX + yY + zZ)$, où la somme Σ est étendue à toutes les molécules du gaz, et où X, Y, Z sont les composantes de la force agissant sur chaque molécule. On en tire

$$PV = NkT + \frac{1}{3}\Sigma\Sigma\, r F(r) \qquad (8)$$

(la somme double est étendue à toutes les paires de molécules; N est le nombre de molécules, nombre d'Avogadro si l'on prend pour V le volume molaire).

En tenant compte de la probabilité de trouver 2 molécules à la distance r, l'équation précédente devient

$$PV = NkT\left\{1 + \frac{2\pi N}{3VkT}\int_0^\infty r^3 F(r)\, e^{-\frac{E(r)}{kT}}\, dr\right\}$$
$$= NkT\left\{1 + \frac{2\pi N}{V}\int_0^\infty r^2\left[1 - e^{-\frac{E(r)}{kT}}\right] dr\right\}. \qquad (9)$$

On appelle point de Mariotte-Boyle T_M la température pour laquelle le second coefficient du viriel s'annule. Dans le réseau d'isothermes du diagramme P, PV, c'est la température à laquelle le lieu des minima de PV coupe cet axe. Lennard-Jones [5] a indiqué pour ce coefficient un développement en série valable pour toute valeur de s et de s'. Pour $s = 12$ et $s' = 6$, la condition de son annulation est, en posant $\sqrt{\frac{E_m}{kT}} = x$,

$$\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)\frac{x}{2} + \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)\frac{x^2}{2} + \Gamma\left(\frac{5}{4}\right)\frac{x^3}{3} + \ldots$$
$$+ \Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right)\frac{2^{n-2}x^n}{n!} + \ldots, \qquad (10)$$

soit $x = 0{,}54$ ou, en posant $\Theta_m = \frac{E_m}{k}$,

$$\frac{\Theta_m}{T_M} = \frac{E_m}{kT_M} = 0{,}29. \qquad (11)$$

Quelle relation y a-t-il entre le point de Mariotte-Boyle et la température critique ? D'après l'équation réduite de Van der Waals,

$$\frac{T_M}{T_c} = \frac{27}{8} = 3{,}375. \qquad (12)$$

Pour les faibles pressions, la meilleure équation réduite est celle de D. Berthelot-Clausius

$$\left(P' + \frac{16}{3}\,\frac{1}{T'V'^2}\right)\left(V' - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9}T'. \qquad (13)$$

Les lettres primées désignent des quantités réduites. On en tire

$$\left[\frac{d(P'V')}{dP'}\right]_{P'=0} = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{6}{T'^2}\right) \qquad (14)$$

et

$$\frac{T_M}{T_c} = \sqrt{6} = 2{,}45. \qquad (15)$$

Les quelques valeurs expérimentales varient entre 2,6 et 2,8. Adoptons 2,7, d'où

$$\Theta_m = 0{,}8T_c. \qquad (16)$$

On peut identifier le coefficient du potentiel attractif $4E_m r_0^6$ dont les constantes sont fournies par l'étude de l'équation d'état (second coefficient du viriel et covolume) avec les expressions du paragraphe précédent : $\frac{3}{4}\alpha^2 V_i$, pour les molécules non polaires, et $\frac{3}{4}\alpha^2 V_i + \alpha p^2 + \frac{2}{3}\frac{p^4}{kT}$, pour les molécules polaires. Margenau [6] a trouvé un bon accord pour un certain nombre de gaz.

Dire que l'état d'un gaz peut être représenté à l'aide de deux constantes caractéristiques, c'est dire qu'il existe une loi des états correspondants. Or on sait que cela est près d'être vérifié, mais que ce n'est pas rigoureux. La manière la plus simple de rendre compte de ces petits écarts est de prendre un exposant s variant un peu d'un gaz à l'autre.

4. **Énergie de vaporisation.** — On peut aussi chercher à relier E_m à l'énergie de vaporisation. Désignons par d la distance moyenne entre molécules voisines dans la phase liquide, et soit $w(r)$ la fonction de distribution du liquide [7] : le nombre de centres de molécules compris dans une couche sphérique de rayon r et d'épaisseur dr autour d'une molécule centrale est

$$\frac{4\pi N}{V}\, w(r)\, r^2\, dr. \qquad (17)$$

Aux grandes distances, $w(r) = 1$.

L'énergie potentielle de N molécules est

$$NE_v = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty E(r)\, w(r)\, r^2\, dr. \qquad (18)$$

C'est l'énergie nécessaire pour séparer les unes des autres les molécules du liquide, c'est-à-dire, au signe près, l'énergie de vaporisation

$$Q - RT, \qquad (19)$$

en désignant par Q la chaleur latente de vaporisation.

L'énergie potentielle moyenne par molécule est donc, en valeur absolue,

$$-E_\nu = \frac{Q}{N} - kT. \tag{20}$$

Posons

$$\Theta_\nu = \frac{-E_\nu}{k} = \frac{Q}{Nk} - T. \tag{21}$$

Si l'on ne tient pas compte de l'ordre à petite distance de l'état liquide, on prend $w(r) = 0$ pour $r < r_0$ et $w(r) = 1$ pour $r > r_0$. On trouve ainsi

$$-E_\nu = \frac{16\pi}{9} \frac{Nr_0^3}{V} E_m. \tag{22}$$

Pour des structures compactes rappelant les réseaux cubique centré et cubique à faces centrés,

$$Nd^3 = V\sqrt{2}. \tag{23}$$

La distance d est voisine de r_m, donc, d'après la relation (7),

$$Nr_0^3 = V, \tag{24}$$

et

$$\Theta_\nu = 5{,}6\,\Theta_m. \tag{25}$$

On peut au contraire schématiser à l'extrême la fonction $w(r)$, en « gelant » la structure réticulaire du liquide qui n'est en réalité que statistique, et considérer qu'une molécule est entourée d'une couche de z voisines immédiates à la distance d, puis de couches de z_2, z_3, ..., molécules aux distances d_2, d_3, ... (z est la coordinence moléculaire). Si l'on ne tient compte que des voisines immédiates, on obtient, avec $d = r_m$,

$$\Theta_\nu = \frac{z}{2}\Theta_m. \tag{26}$$

Tenons compte des trois premières couches. Pour un réseau cubique à faces centrées,

$z = 12$, $d = r_m$, contribution : $6\ E_m$;
$z_2 = 6$, $d_2 = d\sqrt{2}$, » $0{,}69 E_m$;
$z_3 = 24$, $d_3 = d\sqrt{3}$, » $0{,}78 E_m$.

Pour un réseau cubique simple,

$z = 6$, $d = r_m$, contribution : $3\ E_m$;
$z_2 = 12$, $d_2 = d\sqrt{2}$, » $1{,}38 E_m$;
$z_3 = 8$, $d_3 = d\sqrt{3}$, » $0{,}26 E_m$.

Comme contribution des molécules plus éloignées, prenons le terme correctif

$$-\frac{2\pi N}{V}\int_{d_n}^{\infty} E(r)\, r^2\, \mathrm{d}r = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{r_0}{d_n}\right)^3 E_m, \tag{27}$$

avec pour limite inférieure de l'intégrale la moyenne entre d_3 et $d_4 = 2d$: $d_n = 2{,}1\, r_0$; ce terme correctif vaut $0{,}91\, E_m$. Les valeurs du rapport $\frac{\Theta_\nu}{\Theta_m}$ sont donc respectivement 8,4 et 5,5. On n'obtiendrait une relation précise qu'en connaissant bien la fonction de distribution $w(r)$. Les données déduites des diagrammes X de liquides sont encore trop peu nombreuses. Q et $w(r)$ doivent être pris à la même température (en plus de la dilatation, il peut y avoir changement de la structure quasi réticulaire).

Par l'étude de la forme des isothermes avec leur modèle, Lennard-Jones et Devonshire [8] ont trouvé la relation

$$\frac{T_c}{\Theta_m} = \frac{z}{9}. \tag{28}$$

La relation (16) serait donc obtenue pour z voisin de 11. En utilisant la relation (16) pour toutes les structures, on trouve une valeur de $\frac{\Theta_\nu}{T_c}$ pouvant varier de 6,7 à 4,4. En fait, ce rapport est souvent voisin de 6. C'est une forme de la règle de Pictet et Trouton. D'après une règle de Guldberg, le rapport du point d'ébullition sous la pression atmosphérique T_e à la température critique est voisin de 0,6. D'autre part, la formule de Cederberg,

$$\frac{Q}{RT} = \frac{\left(1 - \frac{P}{P_c}\right)\ln\frac{P_c}{P}}{1 - \frac{T}{T_c}}, \tag{29}$$

est une bonne approximation. Pour de nombreux corps, la pression critique est de l'ordre de 50 atm; le point d'ébullition normal est un point correspondant; la formule précédente donne alors la règle de Pictet et Trouton : l'entropie de vaporisation $\frac{Q}{T_e}$ est d'environ 21 cal par degré par molécule; d'où

$$\frac{\Theta_\nu}{T_c} = 9{,}5 \times 0{,}6 = 5{,}7. \tag{30}$$

Remarquons qu'en prenant l'équation d'état de Van der Waals, avec les notations habituelles, l'énergie de vaporisation est aussi égale à $\frac{a}{V}$. Alors

$$\Theta_\nu = \frac{a}{NkV} \simeq \frac{a}{N^2 kr_0^3}. \tag{31}$$

Le second coefficient du viriel, $NkTb - a$, s'annule pour

$$T_M = \frac{3}{2\pi}\frac{a}{N^2 kr_0^3} \tag{32}$$

$\left(\text{avec la valeur } b = \frac{2}{3}\pi N r_0^3 \text{ du covolume}\right)$. D'où

$$\frac{\Theta_\nu}{T_M} = \frac{2\pi}{3} = 2{,}09, \tag{33}$$

et l'on trouve pour valeurs de $\frac{\Theta_\nu}{T_c}$ 7,1, si l'on s'en tient strictement à l'équation de Van der Waals, et 5,7, si l'on prend la valeur expérimentale de $\frac{T_M}{T_c}$.

5. **Dynamique des chocs entre molécules.** — Deux méthodes sont employées en théorie cinétique. La méthode purement statistique des libres parcours moyens de Clausius et de Meyer, appliquée au modèle sphérique rigide, cherche à suivre le mécanisme physique des phénomènes. Ses résultats manquent de rigueur, car elle ne fait pas intervenir les conditions dynamiques des chocs. Dans l'étude de la diffusion, elle doit recourir à l'artifice d'un mouvement d'ensemble du gaz, le calcul brut indiquant l'établissement d'une différence de pression. (*Voir* aussi la théorie élémentaire de la diffusion thermique que j'ai publiée dans ce journal) [9].

L'autre méthode, introduite par Maxwell, analyse complètement les conditions des collisions intermoléculaires. Les calculs sont très compliqués, sauf dans le cas du potentiel d'interaction de Maxwell (*fig.* 1 *b* avec $s = 4$). En effet, dans ce cas, la fonction de distribution des vitesses n'intervient pas. Dans le cas général, c'est justement le point de départ laborieux d'obtenir pour un état non stable correspondant à un phénomène de transport la fonction de distribution des vitesses par correction de la fonction de l'état stable.

Le mouvement relatif de 2 molécules de masses m_1 et m_2 ayant une énergie potentielle d'interaction $E(r)$ est le même que celui d'une masse unité autour d'un centre de force fixe avec une énergie potentielle à la distance r

$$\frac{E(r)}{\mu} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} E(r), \tag{34}$$

μ étant la masse réduite. Prenons des coordonnées polaires r, φ dans le plan de l'orbite. En désignant par p la distance du centre de force à l'asymptote de la trajectoire et par g la vitesse relative à l'infini avant le choc, on obtient pour le mouvement les équations classiques

$$\left.\begin{aligned} r^2 \frac{d\varphi}{dt} &= pg, \\ \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right\} &= \frac{1}{2} g^2 - \frac{E(r)}{\mu}. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Posons $\frac{p}{r} = \beta$. L'équation de la trajectoire est donnée par

$$\varphi = \int_0^\beta \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2 - \dfrac{2E\left(\frac{p}{\beta}\right)}{\mu g^2}}}. \tag{36}$$

Le périhélie (ou apside) est obtenu pour $\frac{dr}{d\varphi} = 0$, c'est-à-dire pour la plus petite racine β_i du radical. L'angle des asymptotes est

$$2\varphi_i = 2\int_0^{\beta_i} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2 - \dfrac{2E\left(\frac{p}{\beta}\right)}{\mu g^2}}}. \tag{37}$$

Quand il n'y a qu'une sorte de molécules, $\mu = \frac{m}{2}$, et

$$\varphi_i = \int_0^{\beta_i} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2 - \dfrac{4E\left(\frac{p}{\beta}\right)}{mg^2}}}. \tag{38}$$

Définissons deux intégrales qui ont les dimensions d'une surface et qui jouent un rôle analogue à celui du carré du diamètre des molécules rigides :

$$\left.\begin{aligned} I &= 4\pi \int_0^\infty \cos^2\varphi_i \, p \, dp, \\ J &= 4\pi \int_0^\infty \sin^2\varphi_i \cos^2\varphi_i \, p \, dp = \pi \int_0^\infty \sin^2 2\varphi_i \, p \, dp. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

On les appelle sections de choc, la première pour les phénomènes de transport de masse ou d'énergie (diffusion, conductibilité thermique), la seconde pour les phénomènes de transport de quantité de mouvement (viscosité). Dans le cas d'un mélange de gaz, on définirait des sections à double indice pour les différentes sortes de chocs (1 — 1, 2 — 2, 1 — 2).

Prenons le potentiel d'interaction (5), et posons

$$\frac{r_0}{r} = \beta \frac{r_0}{p} = \xi, \qquad \frac{p}{r_0} = \rho, \qquad \frac{mg^2}{16 E_m} = \tau. \tag{40}$$

Alors

$$\varphi_i = \rho\sqrt{\tau} \int_0^{\xi_i} \frac{d\xi}{\sqrt{\tau(1 - \rho^2\xi^2) + \xi^6 - \xi^{12}}}, \tag{41}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{I(\tau)}{4\pi} &= \frac{r_0^2}{2} \int_0^\infty \cos^2 \varphi_i \, d(\rho^2), \\ \frac{J(\tau)}{\pi} &= \frac{r_0^2}{2} \int_0^\infty \sin^2 2\varphi_i \, d(\rho^2). \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Remarquons que la moyenne de τ est un repère de température; en effet [1],

$$\overline{mg^2} = \frac{8}{3} m U^2 = 8kT, \tag{43}$$

U étant la vitesse quadratique moyenne des molécules. D'où, avec (16),

$$\bar{\tau} = \frac{T}{1{,}6\, T_c}. \tag{44}$$

J'ai effectué les intégrations graphiques sur les formes (41) et (42). Le tableau I donne les résultats obtenus pour $\frac{I(\tau)}{4\pi r_0^2}$ et $\frac{J(\tau)}{\pi r_0^2}$. Les courbes (*fig.* 3) de $\log \frac{I}{4\pi r_0^2}$ et $\log \frac{J}{\pi r_0^2}$ en fonction de τ ont sensiblement même allure, sauf une perturbation locale de pente un peu plus forte pour $\log J$ au voisinage de $\tau = \frac{1}{2}$, qui semble supérieure aux erreurs d'intégration graphique.

TABLEAU I.

σ.	$\frac{J}{4\pi r_0^2}$.	$\frac{J}{\pi r_0^2}$.
0,25	$0,46_6$	$0,80_5$
0,5	$0,33_6$	$0,58_0$
1	$0,25_7$	$0,39_3$
2	$0,22_5$	$0,32_7$
4	$0,21_2$	$0,30_4$

6. **Viscosité**. — La méthode élémentaire des libres parcours moyens conduit à l'expression suivante du coefficient de viscosité

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{u} l, \tag{45}$$

où n est le nombre de molécules par centimètre cube, m la masse des molécules, $\bar{u}$ leur vitesse moyenne $\left(\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} U\right)$ et l le libre parcours moyen. Elle peut encore s'écrire

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m\bar{u}}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2}. \tag{46}$$

On peut apporter quelques corrections au résultat de la théorie élémentaire et se rapprocher du résultat rigoureux que donne la méthode dynamique pour des sphères rigides élastiques (Chapman et Enskog) :

$$\eta = 0{,}499 \frac{m\bar{u}}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2}. \tag{47}$$

(On peut vérifier que c'est bien la valeur obtenue avec la formule générale (56) donnée plus bas; pour ce modèle de molécule, $J = \frac{1}{3}\pi\sigma^2$). Le coefficient de viscosité varierait comme $\bar{u}$, donc comme $\sqrt{T}$.

Avec la forme de potentiel 1 *b* en r^{-s}, η varie proportionnellement à T^{γ}, avec

$$\gamma = \frac{s+4}{2s}. \tag{48}$$

C'est de la valeur moyenne de γ qu'on déduit la valeur de l'exposant s.

Avec le potentiel 1 *c*, Sutherland a trouvé une proportionnalité de η à

$$\frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{S}{T}}. \tag{49}$$

Suivant son raisonnement, on trouve pour la molécule un diamètre efficace σ_{ef} donné par

$$\frac{\sigma_{\text{ef.}}^2}{\sigma^2} = 1 + \frac{4E_m^S}{mg^2} \tag{50}$$

$\left(\text{et non } 1 + \frac{2E_m^S}{mg^2}, \text{ car } \mu = \frac{m}{2}\right)$ [10]. Avec la relation (43), on obtient

$$S = \frac{E_m^S}{2k}. \tag{51}$$

Essayons de relier approximativement E_m^S et le minimum E_m du potentiel 1 *d* de Lennard-Jones. Pour rapprocher le plus possible les deux formes de courbe, prenons $\sigma = r_0$, et faisons coïncider les valeurs obtenues pour r_m (*fig.* 2) où les deux courbes

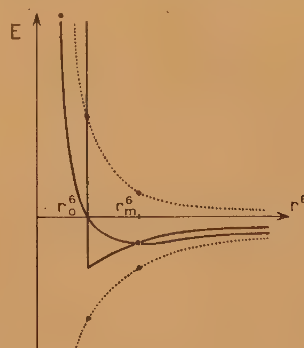


Fig. 2.

sont en trait plein et les parties répulsive et attractive du potentiel 1 *d* en pointillé. Alors,

$$E_m^S = 2E_m, \tag{52}$$

et

$$S = \Theta_m = 0{,}8\, T_c. \tag{53}$$

Pour de nombreux gaz, la constante de Sutherland S adoptée est voisine de cette valeur. Posons

$$\gamma = \frac{d \ln \eta}{d \ln T}. \tag{54}$$

S est généralement déterminée par la valeur expérimentale de γ à 0° C

$$\gamma = \frac{3}{2} - \frac{T}{S+T} = \frac{1}{2} + \frac{S}{S+T}. \tag{55}$$

Quand T varie de 0 à ∞, γ varie de 1,5 à 0,5; pour $T = S$, $\gamma = 1$. La formule de Sutherland représente assez bien les résultats expérimentaux et la décroissance observée de γ.

Hassé et Cook [11] ont fait les calculs pour un potentiel de Langevin-Keesom avec $s' = 4$. Leur résultat ne peut s'exprimer en termes finis, mais leur table de valeurs calculées indique une variation de γ de 1 à 0,5. Ils ont pris ensuite un potentiel de Lennard-Jones avec $s = 8$ et $s' = 4$. Ils font leurs intégrations analytiquement et utilisent des développements limités. Les courbes obtenues indiquent aussi une variation de γ de 1 à 0,5, mais avec un maximum dans la région 0,4 T_c.

Remarquons qu'avec $s = 12$ et $s' = 6$ j'ai trouvé pour J un résultat analogue mais moins accentué et qui va s'atténuer encore dans le calcul de η (courbe K de la figure 3). D'autre part, je trouve cet accident local vers 0,8 T_c. Cela semble en accord avec le fait qu'avec une forme de potentiel plus raide (s ou s' plus grand) le rapport $\frac{\Theta_m}{T_c}$ augmente (cf. *fig.* 2).

La formule générale valable dans tous les cas a été donnée par Chapman :

$$\eta = \frac{5}{8}\sqrt{\frac{\pi m}{2j}}\,\frac{1+\varepsilon}{K}, \tag{56}$$

avec

$$j = \frac{1}{2kT}; \tag{57}$$

ε est un terme correctif dépendant de s et au plus de l'ordre du centième. L'intégrale K est, en posant

$$\zeta = j\mu g^2 = \frac{1}{2}jmg^2 = \frac{2\tau}{\theta}; \tag{58}$$

$$K(\theta) = \int_0^\infty \zeta^3 e^{-\zeta} J\,d\zeta. \tag{59}$$

Avec l'expression (40) de τ, on trouve

$$\theta = \frac{T}{2\Theta_m} = \frac{T}{1,6\,T_c} = \bar{\tau}. \tag{60}$$

La courbe de variation de $\log K$ avec θ a même allure que celles de I et J. La perturbation de J est étalée et à peine sensible. Posons

$$\delta = -\frac{d\ln K}{d\ln T}, \tag{61}$$

c'est-à-dire

$$\gamma = \frac{1}{2} + \delta. \tag{62}$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. On peut essayer de les représenter par une formule empirique. La formule de Sutherland ne donne pas une variation de γ assez rapide, et en fait, pour la faire cadrer avec les résultats expérimentaux, on doit prendre une constante S de plus en plus petite au fur et à mesure que la température augmente. Cherchons une formule du même type

$$\frac{T^q}{\left(1+\frac{S'}{T}\right)^{q'}}. \tag{63}$$

La plus simple donnant un bon accord correspond à

$$q = 0,5, \qquad q' = 1,5, \qquad S' = 0,4\,T_c = \frac{S}{2};$$

$$\frac{\sqrt{T}}{\left(1+\frac{0,4\,T_c}{T}\right)^{\frac{3}{2}}}. \tag{64}$$

Elle n'est pas valable pour les basses températures ($< 0,6\ T_c$) : elle donne un γ tendant vers 2 quand T tend vers zéro.

TABLEAU II.

θ.	$\frac{T}{T_c}$.	δ.	γ.	α_L.
0,5	0,8	$0,5_1$	$1,0_1$	$-0,05_2$
0,63	1	$0,4_5$	$0,9_5$	
1	1,6	$0,2_8$	$0,7_8$	$+0,12_7$
1,25	2	$0,2_3$	$0,7_3$	
2	3,2	$0,1_5$	$0,6_5$	$+0,21_6$
4	6,4	$0,1_0$	$0,6_0$	

Pour les molécules polaires, E_m diminue un peu quand la température augmente, à cause du terme d'orientation (2). Il s'ensuit dans les formules

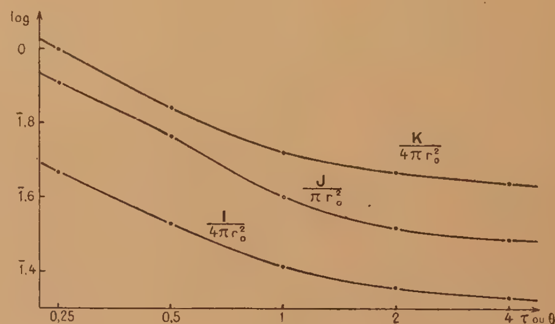


Fig. 3.

précédentes, par exemple, une diminution de S ou S', c'est-à-dire une diminution supplémentaire de γ. La variation de γ doit donc être plus rapide que pour les gaz non polaires. C'est ainsi que, lorsque la température varie de T_c à $2\,T_c$, γ passe environ de 1,05 à 0,75 pour l'ammoniac et de 0,96 à 0,73 pour l'éthylène (d'après les résultats de Trautz et de ses collaborateurs) [12].

7. **Corrections quantiques.** — Il y en a de deux sortes. La première est due au principe d'exclusion de Pauli. L'erreur introduite résulte de l'application de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann à un gaz qui suit les statistiques quantiques de Bose-Einstein ou de Fermi-Dirac, suivant que la fonction d'onde attachée à la molécule est symétrique ou antisymétrique. On trouvera des références bibliographiques dans [4] et [13]. Cette correction est généralement négligeable; elle n'interviendrait qu'aux très basses températures ou aux hautes pressions. La seconde est due au

remplacement de la mécanique classique par la mécanique quantique dans l'analyse des chocs intermoléculaires. En somme, au calcul classique de la déviation par le choc se superpose l'effet de diffraction de l'onde associée à la particule incidente par la particule choquée. Cette correction n'est sensible que lorsque la longueur d'onde associée

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}} \qquad (65)$$

devient comparable au diamètre de la molécule. Cette correction n'est importante que pour l'hélium et l'hydrogène, mais dans ces deux cas jusqu'aux températures ordinaires, puisqu'à 0°C les valeurs de $\frac{\lambda}{\sigma}$ sont encore 0,061 pour l'hélium et 0,069 pour l'hydrogène. Sans reprendre les calculs de Massey et Mohr [14], disons qualitativement que, lorsque la température diminue, la section de choc augmente. Suivons un raisonnement analogue à celui qui a été tenu pour les molécules polaires. Quand la température diminue, la distance r_0 augmente et la partie attractive du potentiel ne change pas (molécules non polaires); cela revient à dire que la profondeur du trou de potentiel E_m diminue, donc que γ diminue. Cette diminution doit se superposer à l'augmentation du cas général. La compensation est telle qu'on peut représenter les variations de la viscosité dans un très grand intervalle de température avec une seule valeur de γ : 0,65 pour l'hélium et 0,68 pour l'hydrogène. Le fait que la valeur de γ soit plus petite pour l'hélium que pour l'hydrogène est en accord avec ce que nous avons vu précédemment, puisque la température critique de l'hélium est inférieure à celle de l'hydrogène et que les corrections quantiques doivent être du même ordre, les valeurs de $\frac{\lambda}{\sigma}$ étant voisines.

8. **Diffusion thermique.** — Je rappelle l'équation de définition des coefficients de diffusion D et de diffusion thermique D_T

$$c_1(W_1 - W) = -D \operatorname{grad} c_1 + \frac{D_T}{T} \operatorname{grad} T; \qquad (66)$$

c_1, c_2 sont les titres moléculaires (ou rapports molaires), $c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $c_2 = 1 - c_1$;

W_1, W_2 les vitesses d'ensemble des gaz 1 et 2;

$W = c_1 W_1 + c_2 W_2$ la vitesse de convection du mélange.

Supposons $W = 0$; on peut aussi écrire cette équation en faisant intervenir les nombres de molécules par centimètre cube n au lieu des titres moléculaires c. En désignant par ν_1 le flux des molécules 1 par seconde à travers une surface de 1 cm² normale à la direction des gradients, on obtient

$$W_1 = \frac{\nu_1}{n_1}, \qquad (67)$$

et, avec

$$(n_1 + n_2) T = \text{const.}$$

ou

$$(n_1 + n_2)\, dc_1 = dn_1 + n_1 \frac{dT}{T}, \qquad (68)$$

$$\nu_1 = -D \operatorname{grad} n_1 + [(n_1 + n_2) D_T - n_1 D] \frac{\operatorname{grad} T}{T}. \qquad (69)$$

Reprenant les premières notations, posons

$$\frac{D_T}{D} = a c_1 c_2. \qquad (70)$$

(on adopte généralement les appellations suivantes : D_T coefficient de diffusion thermique, $\frac{D_T}{D}$ rapport de diffusion thermique, a facteur de diffusion thermique). Le bilan du passage des molécules à travers un élément de surface conduit [9], [15], dans le cas $c_1 \ll c_2$, au résultat

$$a_\infty = \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{2\sqrt{m_2}} = \frac{\Delta(\sqrt{m})}{2\sqrt{m}} \qquad (71)$$

qui s'écrit, pour des masses assez voisines (cas des isotopes),

$$a_\infty = \frac{\Delta m}{4m} \qquad (72)$$

(a_∞ désignant l'expression de a pour des sphères rigides élastiques).

En réalité, il faut faire intervenir les libres parcours moyens l_1, l_2 différents pour les deux sortes de molécules, et au lieu de l'équation (4) de mon précédent article, on obtient

$$\frac{\bar{u}_1 l_1}{\bar{u}_2 l_2} \frac{dc_1 - \frac{1}{2} c_1 \, d\ln T}{dc_2 - \frac{1}{2} c_2 \, d\ln T} = \frac{c_1}{c_2}, \qquad (73)$$

$\bar{u}_1$, $\bar{u}_2$ étant les vitesses moléculaires moyennes. Cela revient à remplacer $\sqrt{m}$ par $\frac{\sqrt{m}}{l}$. Supposant les molécules de même diamètre, prenons pour expressions des libres parcours moyens [1]

$$\left.\begin{aligned} l_1 &= \frac{1}{\pi\sigma^2\left(n_1\sqrt{2} + n_2\sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}\right)}, \\ l_2 &= \frac{1}{\pi\sigma^2\left(n_2\sqrt{2} + n_1\sqrt{1 + \frac{m_2}{m_1}}\right)}, \end{aligned}\right\} \qquad (74)$$

d'où

$$\frac{l_2}{l_1} = 1 - \frac{\Delta m}{4m}. \qquad (75)$$

On obtient finalement, au lieu de (72), la formule

$$a_\infty = \frac{3\Delta m}{8m} = \frac{3}{4}\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}. \qquad (76)$$

Cette théorie élémentaire, utilisant la méthode des libres parcours moyens, s'applique à des sphères rigides élastiques. Pour ce modèle, on emploie généralement la formule suivante tirée des calculs d'Enskog

$$a_\infty = \frac{105}{118}\,\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} = 0{,}89\,\frac{\Delta m}{2\,m}. \qquad (77)$$

Cette formule est en réalité le premier terme d'un développement en série de puissances de $\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}$ et n'est donc valable que pour des masses assez voisines. Chapman avait aussi donné une formule se réduisant pour $c_1 \ll c_2$ à

$$a_\infty = \frac{17}{27{,}45}\,\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} = 0{,}62\,\frac{\Delta m}{2\,m}. \qquad (78)$$

Posons pour l'expression de a, dans le cas d'un modèle quelconque,

$$a = a_\infty R_T = b\,\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}. \qquad (79)$$

Avec le modèle 1b de potentiel répulsif en r^{-s}, les calculs de Chapman et d'Enskog donnent

$$R_T = \frac{s-4}{s}\,C(s), \qquad (80)$$

où $C(s)$ varie de 0,9 pour $s = 12$ à 0,8 pour $s = 4$. Le phénomène de diffusion thermique s'annulerait pour des molécules maxwelliennes ($s = 4$).

Clark Jones [16] a étudié différentes formes de potentiel rendant mieux compte des interactions moléculaires : potentiel de Sutherland, potentiels de Lennard-Jones avec s quelconque, $s' = 2$ (valeur qui entraîne une simplification des calculs) et avec $s = 8$, $s' = 4$. En attendant de reprendre le calcul complet pour $s = 12$ et $s' = 6$, il a choisi ces formes particulières pour lesquelles de longs calculs préliminaires avaient déjà été effectués en vue de l'application à la viscosité. Avec ces différents potentiels, R_T dépend de la température. Dans le premier et le dernier cas, R_T s'annule pour

$$\frac{E_m}{kT} = 0{,}53, \qquad (81)$$

c'est-à-dire, en utilisant la relation (16) obtenue avec $s = 12$ et $s' = 6$, pour la température

$$T = 1{,}5\,T_c. \qquad (82)$$

Les valeurs positives de R_T obtenues sont un peu trop faibles. L'allure de la variation de R_T doit se retrouver dans toutes les formes de potentiel de Lennard-Jones.

9. Diffusion thermique dans le cas de Lorentz.

— C'est le cas d'un mélange de deux sortes de molécules 1 et 2 où les molécules 1 sont rares et beaucoup plus légères que les molécules 2 (dans les calculs de Lorentz, il s'agissait d'électrons) : $m_1 \ll m_2$, $c_1 \ll c_2$. Dans le cas de Lorentz, l'analyse des chocs se trouve considérablement simplifiée. La vitesse des molécules 2 est négligeable à côté de celle des molécules 1. En ce qui concerne ces dernières, on n'a à considérer que les chocs 1-2, et la vitesse relative g est alors égale à la vitesse u de la molécule 1. La fonction de distribution des vitesses est

$$f = f_0(1 + \psi), \qquad (83)$$

où f_0 est la fonction pour l'état stable

$$f_0 = \left(\frac{jm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-jmu^2}. \qquad (84)$$

Pour les phénomènes de transport de masse et d'énergie, l'expression de ψ est, en prenant comme axe des x la direction commune des gradients,

$$\psi = \frac{-u_x\left[\frac{\mathrm{d}n_1}{n_1\,\mathrm{d}x} - \left(mu^2 - \frac{3}{2j}\right)\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}x}\right]}{n_2 u I}. \qquad (85)$$

On a posé, pour simplifier l'écriture, $u_1 = u$ et $m_1 = \mu = m$.

Le flux de molécules 1 par seconde à travers une surface de 1 cm² est

$$\nu_1 = \iiint n_1 \left(\frac{jm}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-jmu^2} \times \left\{u_x - \frac{u_x^2}{n_2 u I}\left[\frac{\mathrm{d}n_1}{n_1\,\mathrm{d}x} - \left(mu^2 - \frac{3}{2j}\right)\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}x}\right]\right\} \times \mathrm{d}u_x\,\mathrm{d}u_y\,\mathrm{d}u_z. \qquad (86)$$

Faisons d'abord le calcul dans le cas d'un potentiel 1 b répulsif en r^{-s}. Dans ce cas,

$$n_2 u I = n_2 A\, u^{\frac{s-4}{s}}, \qquad (87)$$

où A est une constante numérique dépendant de s. En identifiant les expressions (69) et (86) de ν_1, on obtient

$$D = \frac{2}{3\sqrt{\pi}}\,\frac{\Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right)}{n_2 A (jm)^{\frac{1}{2}+\frac{2}{s}}}, \qquad (88)$$

$$a = \frac{\frac{5}{2}\Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right) - \Gamma\left(3 + \frac{2}{s}\right)}{\Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right)}; \qquad (89)$$

mais

$$\Gamma\left(3 + \frac{2}{s}\right) = \left(2 + \frac{2}{s}\right)\Gamma\left(2 + \frac{2}{s}\right),$$

d'où

$$a = \frac{s-4}{2s}, \qquad (90)$$

c'est-à-dire

$$a_\infty = \frac{1}{2}, \qquad R_T = \frac{s-4}{s}. \qquad (91)$$

Remarquons que le facteur R_T est en première approximation [au coefficient $C(s)$ près] le même que dans le cas général (80) pour cette forme de potentiel; mais a_∞ est plus petit que les valeurs que donneraient les formules (76) ou (77) appliquées brutalement au cas $m_1 \ll m_2$ (dans des rapports respectifs de 1,5 et 1,78).

Avec le potentiel (5) de Lennard-Jones, on obtient

$$D = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{(jm)^{\frac{3}{2}}}{n_2} \int_0^\infty \frac{e^{-jmu^2} u^3 \, du}{I}, \qquad (92)$$

$$a_L = \frac{5}{2} - jm \frac{\int_0^\infty \frac{e^{-jmu^2} u^5 \, du}{I}}{\int_0^\infty \frac{e^{-jmu^2} u^3 \, du}{I}}. \qquad (93)$$

L'intégrale I est en réalité la section I_{12} relative aux chocs 1-2. Les intégrales sont évaluées graphiquement pour trois valeurs de la variable $\theta = \frac{T}{2\Theta_m}$ et les valeurs de a_L portées dans le tableau II. En supposant que Θ_m est le même pour les divers potentiels d'interaction 1-1, 2-2, 1-2, on peut écrire $\theta = \frac{T}{1{,}6\, T_c}$. En réalité, T_c serait une moyenne entre les températures critiques des deux gaz. Le facteur de diffusion thermique a_L s'annulerait donc pour θ voisin de 0,55, c'est-à-dire pour une température

$$T_D = 0{,}88\, T_c. \qquad (94)$$

A cette température, γ est sensiblement égal à 1.

En supposant les remarques faites sur les relations (91) applicables à cette autre forme de potentiel, nous pouvons nous attendre à ce que, dans le cas des masses m_1 et m_2 voisines, le facteur de diffusion thermique a s'annule à peu près pour la même température 0,9 T_c, mais que le coefficient b de la formule (79) soit supérieur à la valeur a_L du cas de Lorentz. Dans le tableau III sont portées les valeurs de 1,5 a_L en comparaison de quelques résultats expérimentaux de Nier.

10. Approximations et cas des gaz de masses moléculaires égales. — On peut chercher dans un exposé élémentaire à conserver l'image et le raisonnement de la théorie des libres parcours moyens. Il faut alors introduire un diamètre moléculaire variable avec la température. Pour tenir compte de la variation des libres parcours moyens avec la température, remplaçons l'équation du bilan de la diffusion thermique (73) ou

$$\frac{l_1}{\sqrt{m_1}}\left(d \ln c_1 - \frac{1}{2} d \ln T\right) = \frac{l_2}{\sqrt{m_2}}\left(d \ln c_2 - \frac{1}{2} d \ln T\right) \qquad (95)$$

par

$$\frac{l_1}{\sqrt{m_1}}\left(d \ln c_1 - \frac{1}{2} d \ln T - d \ln \sigma^2\right) = \frac{l_2}{\sqrt{m_2}}\left(d \ln c_2 - \frac{1}{2} d \ln T - d \ln \sigma^2\right), \qquad (96)$$

en supposant, comme précédemment, les diamètres des molécules 1 et 2 égaux. Cela nous fournit, dans le cas du potentiel répulsif en r^{-s}, la valeur approximative $\frac{s-4}{s}$ de R_T. Dans le cas général, ce ne sont pas en toute rigueur les mêmes sections qui interviennent dans les phénomènes de transport de masse et d'énergie et dans ceux de moment; mais étant donné l'analogie d'allure des courbes I, J, K, on peut prendre pour $d \ln \sigma^2$ le résultat donné par la viscosité. Il faut donc, dans l'équation (95), remplacer $\frac{1}{2}$ par $\frac{1}{2} - \delta$, c'est-à-dire multiplier le résultat (76) par

$$1 - 2\delta = 2(1 - \gamma). \qquad (97)$$

On obtient

$$a = \frac{3}{2}(1 - \gamma)\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}, \qquad (98)$$

formule à peu près équivalente à la relation

$$R_T = 1{,}71(1 - \gamma) \qquad (99)$$

obtenue par Clark Jones dans le cas du potentiel répulsif en r^{-s} [avec les formules (77) et (79)]. Les valeurs de $\frac{3}{2}(1 - \gamma)$ sont portées dans le tableau III en regard des valeurs expérimentales de b obtenues par Nier [17] dans les séparations isotopiques du méthane et du néon. La température T indiquée est la température moyenne de Brown [18]

$$T = \frac{T_A T_B}{T_B - T_A} \ln \frac{T_B}{T_A}, \qquad (100)$$

où T_A et T_B sont les températures extrêmes. Elle ne diffère pas beaucoup de la moyenne géométrique.

Tableau III.

Gaz.	T.	b.	$\frac{3}{2}(1-\gamma)$.	$1{,}5\, a_L$.
CH_4	405	0,24	0,31	0,25
	449	0,26	0,36	0,27
Ne	129	0,35	–	0,32
	154	0,39	0,45	0,35
	408	0,63	0,54	0,47 (extrap.)

Dans la diffusion thermique de l'ammoniac, j'ai trouvé [19] un effet isotopique beaucoup plus

faible que pour le méthane dans les mêmes conditions ($T_A = 300$, $T_B = 550$), mais positif : les molécules lourdes se concentrent bien vers les

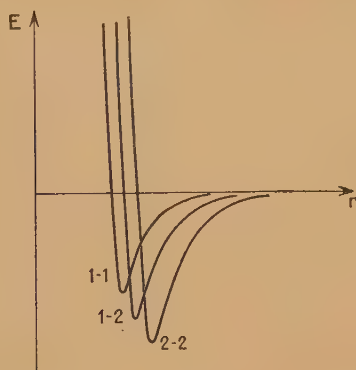


Fig. 4.

régions froides. Le potentiel répulsif en r^{-s} conduit pour l'ammoniac à $s = 3{,}6$ et fait donc prévoir un effet négatif. Ce potentiel ne convient donc pas à un phénomène aussi sensible à la forme d'interaction moléculaire que la diffusion thermique. L'accord qualitatif obtenu avec le potentiel de Lennard-Jones est au contraire encourageant.

Dans mon précédent article [9], j'avais tiré quelques conclusions des résultats expérimentaux de Wall et Holey relatifs à la diffusion thermique de paires de gaz de masses moléculaires égales. La figure jointe n'était évidemment pas en accord avec ces conclusions et doit être remplacée par la figure 4 présente. A masse égale, les molécules qui vont vers la paroi froide sont celles qui ont le plus grand diamètre (σ ou r_0) et aussi la plus grande polarisabilité, donc le potentiel attractif le plus grand, les potentiels d'ionisation ne jouant pas le rôle prépondérant et étant du même ordre de grandeur. D'après la forme des courbes, ce sont donc aussi les molécules qui ont le trou de potentiel d'interaction le plus profond, c'est-à-dire la température critique la plus haute. Cette conclusion est vérifiée pour les paires de gaz suivantes : N_2—CO, CO—C_2H_4, N_2—C_2H_4, CO_2—N_2O, CO_2—C_3H_8 et aussi pour le mélange He—D_2 [20].

Manuscrit reçu le 24 juillet 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] JEANS, *The dynamical theory of gases*, Cambridge, 1921, Notamment, ch. 6, 8, 9.
[2] FOWLER, *Statistical mechanics*, Cambridge, 1929. Notamment ch. 10.
[3] SLATER, *Phys. Rev.*, 1928, **32**, p. 349.
[4] MARGENAU, *Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, p. 1.
[5] LENNARD-JONES, *Proc. Roy. Soc.*, 1924, A **106**, p. 463.
[6] MARGENAU, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, p. 1782.
[7] DARMOIS, *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943.
[8] LENNARD-JONES et DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **163**, p. 53 et 1938, A **165**, p. 1.
[9] FOURNIER, *J. de Physique*, 1944, **5**, p. 11.
[10] SUTHERLAND, *Phil. Mag.*, 1893, **36**, p. 507. BRILLOUIN, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Paris, 1907.
[11] HASSÉ et COOK, *Phil. Mag.*, 1927, **3**, p. 977 et *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **125**, p. 196.
[12] TRAUTZ et HEBERLING, *Ann. d. Physik*, 1931, **10**, p. 155.
On trouvera un tableau résumant les principaux résultats de Trautz et de ses collaborateurs et les références bibliographiques dans [16].
[13] UEHLING, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, p. 917. HIRSCHFELDER, EWELL et ROEBUCK, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 205.
[14] MASSEY et MOHR, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, A **141**, p. 434 et 1934, A **144**, p. 188.
[15] GILLESPIE, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 530.
[16] CLARK JONES, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 111 et 1941, **59**, p. 1019.
[17] NIER, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 1009 et 1940, **57**, p. 338.
[18] BROWN, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 661.
[19] FOURNIER, *Thèse*, Paris 1944.
[20] WALL et HOLEY, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, p. 348. KOWALSKI, WALDMANN et CLUSIUS cités par FLEISCHMANN et JENSEN, *Ergebn. d. ex. Nat.*, 1942, **20**, p. 121.

SUR LES INTERACTIONS ENTRE PARTICULES MATÉRIELLES S'EXERÇANT PAR L'INTERMÉDIAIRE DE LA PARTICULE DE SPIN $2\frac{h}{2\pi}$

Par Gérard PETIAU.

Sommaire. — Par un raisonnement analogue à celui par lequel on retrouve le potentiel de Coulomb dans la partie statique des interactions entre corpuscules de spin $\frac{h}{4\pi}$ et photons, nous montrons dans ce travail comment la théorie de la particule de spin $2\frac{h}{2\pi}$ permet de retrouver en considérant cette particule comme agent d'échange d'énergie et de quantité de mouvement entre des particules de spin $\frac{h}{4\pi}$ les interactions massiques statiques correspondant au potentiel newtonien. Après avoir établi une forme générale de l'interaction liant les particules de spin $\frac{h}{4\pi}$ et $2\frac{h}{2\pi}$ le calcul est particularisé au cas des actions s'exerçant par l'intermédiaire des potentiels longitudinaux de la particule de spin $2\frac{h}{2\pi}$ et l'on montre que l'élément de matrice d'interaction calculé dans le cas statique est équivalent à l'élément correspondant du potentiel newtonien corrigé par un terme exponentiel et complété par deux termes de coïncidence.

Nous nous proposons dans ce travail l'étude de la représentation des interactions pouvant s'exercer entre particules de spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$, photons, neutrons ou électrons, par l'intermédiaire de la particule de spin $2\frac{h}{2\pi}$. On sait que la partie statique des interactions s'exerçant entre particules chargées de spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ par l'intermédiaire des photons conduit au potentiel de Coulomb, tandis que les interactions s'exerçant entre protons ou neutrons par l'intermédiaire du méson conduisent à la théorie des forces nucléaires. Nous allons montrer ici que la considération des particules de spin $2\frac{h}{2\pi}$ comme agents d'interactions permet de représenter les interactions massiques correspondant au potentiel de Newton.

1. La particule de spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. — Les particules de spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$, protons, neutrons (nucléons) ou électrons seront représentées en l'absence d'interactions par les ondes $\psi_i(X, t)$ $(i = 1, 2, 3, 4)$ solutions d'une équation de Dirac

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{c}\frac{\partial\psi_i}{\partial t} = \left[\left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{\partial}{\partial X_p}\alpha_p + m_0 c\alpha_4\right]\psi_i. \quad (1)$$

Les α_p, α_4 sont quatre matrices de Dirac telles que

$$\alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 2\delta_{i,j} \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4).$$

Nous adoptons ici la représentation usuelle

$$\alpha_p = \sigma_p\rho_1; \quad \alpha_4 = -\rho_3 \qquad (\sigma_p\sigma_q = -i\sigma_r;\ \rho_p\rho_q = -i\rho_r),$$

les σ_p ou ρ_p sont les trois matrices de Pauli.

Nous introduirons également le tenseur métrique $g_{\mu\nu}$ tel que

$$g_{00} = 1; \qquad g_{pp} = -1; \qquad g_{0p} = g_{pq} = 0$$

et nous poserons

$$u^0 = u_0 = \alpha_0 = 1; \qquad u_p = -u^p = \alpha_p; \qquad \omega = \alpha_4;$$
$$u_{0p} = -u^{0p} = i\alpha_p\alpha_4; \qquad u_{pq} = u^{pq} = i\alpha_p\alpha_q\alpha_4.$$

Posant

$$\partial_0 = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}; \qquad \partial_p = \frac{\partial}{\partial X_p},$$

l'équation (1) s'écrit

$$\left[\left(\frac{h}{2\pi i}\right)\partial_\mu u^\mu\right]\psi_i = m_0 c\omega\psi_i \qquad \mu = P_1, P_2, P_3; 0). \quad (2)$$

2. La particule de spin $2\frac{h}{2\pi}$. — La particule de spin $2\frac{h}{2\pi}$ sera représentée par les solutions de l'équation

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{c}\partial_t\frac{1}{4}\left(\sum_{1}^{4}{}_r\,\alpha_4^1\ldots\alpha_0^r\ldots\alpha_4^4\right)\Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4}$$
$$= \left[\left(\frac{h}{2\pi i}\right)\partial_p\left(\frac{1}{4}\sum_{1}^{4}{}_r\,\alpha_4^1\ldots\alpha_p^r\ldots\alpha_4^4\right)\right.$$
$$\left. + \mu_0 c\alpha_4^1\ldots\alpha_4^4\right]\Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4} \quad (3)$$

$$\left(\partial_t = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t};\ \partial_p = \frac{\partial}{\partial x_p};\ i_1, i_2, i_3, i_4 = 1, 2, 3, 4\right).$$

On peut montrer que les solutions de cette équation se répartissent en deux classes.

La première classe comprend les solutions de (3) qui sont également solutions de l'équation

$$\square \Phi_{i_1,\ldots,i_4} = -\frac{4\pi^2}{h^2}\mu_0^2 c^2 \Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4}.$$

On peut montrer que ces fonctions constituent l'ensemble des solutions du système des quatre équations de Dirac simultanées

$$\frac{h}{2\pi i}\partial_\mu (u^\mu)_{i_r m_r}\Phi_{i_1,\ldots,m_r,i_4} = \mu_0 c(\omega)_{i_r m_r}\Phi_{i_1,\ldots m_r,i_4} \quad (4)$$

$$(r = 1, 2, 3, 4).$$

Ces solutions ont été étudiées en détail dans le livre de M. Louis de Broglie « Théorie générale des particules à spin » (Chap. XI, p. 182). Elles se répartissent suivant les états du spin total et caractérisent un état de spin total 2, trois états de spin total 1 et deux états de spin total 0. En particulier on peut montrer que les solutions de spin total 2 sont les fonctions Φ_{i_1,i_2,i_3,i_4} complètement symétriques par rapport aux indices i_1, i_2, i_3, i_4.

Les solutions de la seconde classe qui sont solutions de (3), mais non de (4), satisfont à l'équation du second ordre

$$\square \Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4} = -\frac{4\pi^2}{h^2}4\mu_0^2 c^2 \Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4}.$$

Ces solutions correspondent à des états de spin total $\frac{h}{2\pi}$ ou zéro, d'un corpuscule de masse $2\mu_0$.

La constante μ_0, masse propre du corpuscule représenté par l'ensemble des solutions de (3) doit être vraisemblablement sinon nulle, du moins très petite et du même ordre que celle du photon si l'on considère que l'équation (3) réalise par l'ensemble de ses solutions une théorie unitaire des champs gravifiques et photoniques.

3. **Ondes planes de la particule de spin $2\frac{h}{2\pi}$.**

— Si l'on cherche une solution de l'équation (3) dans le cas du spin total maximum, sous la forme d'une onde plane

$$\Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4} = a_{i_1,i_2,i_3,i_4}e^{-i\vec{k}.\vec{x}},$$

on trouve pour déterminer a_{i_1,i_2,i_3,i_4} l'équation

$$\frac{1}{c}\partial_t\frac{1}{4}\left(\sum_r^4 \alpha_4^1\ldots\alpha_0^r\ldots\alpha_4^4\right)a$$

$$= \left[-\vec{k}\frac{1}{4}\left(\sum_r \alpha_4^{(1)}\ldots\overrightarrow{\alpha^{(r)}}\ldots\alpha_4^{(4)}\right) + k_0\alpha_4^1\ldots\alpha_4^4\right]a \quad (5)$$

avec

$$k_0 = \frac{2\pi}{h}m_0 c.$$

Nous poserons encore

$$h^{(r)}(\vec{k}) = \vec{k}\,\overrightarrow{\alpha^{(r)}} - k_0\alpha_4^{(r)},$$

$$k^2 = (\vec{k})^2 + k_0^2 = \left[h^{(r)}(\vec{k})\right]^2$$

de telle sorte que l'équation (5) s'écrit

$$\frac{1}{c}\partial_t\frac{1}{4}\left(\sum_{r,1}^4 \alpha_4^1\ldots\alpha_0^r\ldots\alpha_4^4\right)a$$

$$= -\frac{1}{4}\left(\sum_{r,1}^4 \alpha_4^1\ldots h^{(r)}(\vec{k})\ldots\alpha_4^4\right)a.$$

Nous obtenons alors en décomposant les matrices α en matrices σ et ρ et en introduisant des indices relatifs à ces matrices et variant seulement sur 1 et 2

$$\begin{aligned}\Phi_{i_1k_1,i_2k_2,\ldots,i_4k_4} = {} & \lambda[k - h^{(1)}][k - h^{(2)}] \\ & \times[k - h^{(3)}][k - h^{(4)}]_{i_1k_1,\ldots,i_4k_4;m_12,m_22,\ldots,m_42} \\ & \times A_{m_1,m_2,m_3,m_4}e^{i(kct-\vec{k}\vec{x})} \\ + {} & [k + h^{(1)}][k + h^{(2)}] \\ & \times[k + h^{(3)}][k + h^{(4)}]_{i_1k_1,\ldots,i_4k_4;m_11,\ldots,m_41} \\ & \times B_{m_1,\ldots,m_4}e^{i(-kct+\vec{k}\vec{x})},\end{aligned} \quad (6)$$

λ est une constante de normalisation. Les A_{m_1,m_2,m_3,m_4}, B_{m_1,m_2,m_3,m_4} sont deux groupes de 16 constantes. En particulier, si l'onde se réduit à sa partie à énergie positive, les B_{m_1,m_2,m_3,m_4} sont tous nuls, ce que nous supposerons par la suite et il reste

$$\begin{aligned}\Phi_{i_1k_1,\ldots,i_4k_4} = {} & \lambda[k - h^{(1)}][k - h^{(2)}] \\ & \times[k - h^{(3)}][k - h^{(4)}]_{i_1k_1,\ldots,i_4k_4;m_12,\ldots,m_42} \\ & \times A_{m_1,m_2,m_3,m_4}e^{i(kct-\vec{k}.\vec{x})}.\end{aligned} \quad (7)$$

λ sera déterminé par l'intégrale de la densité de présence

$$\int_v \Phi^* \frac{1}{4}(\Sigma_r\alpha_4^1\ldots\alpha_0^r\ldots\alpha_4^4)\Phi\,dv = 1,$$

d'où

$$16\lambda^2 kk_0^3(k + k_0)^4\,\Sigma_{m_1,m_2,m_3,m_4}(A^*A)_{m_1,m_2,m_3,m_4}v = 1. \quad (8)$$

4. **Grandeurs tensorielles.**

— On peut montrer facilement que certaines combinaisons linéaires des Φ_{i_1,i_2,i_3,i_4} se comportent comme des tenseurs.

Soit $\mathcal{R}'$ la matrice telle que

$$(\mathcal{R}'\alpha_p\mathcal{R}'^{-1}) = \alpha_p^+; \quad \mathcal{R}'\alpha_4\mathcal{R}'^{-1} = -\alpha_4^+; \quad \mathcal{R}' = \mathcal{R}'^{-1} = \mathcal{R}'^+$$

(nous désignons par A^+ la matrice telle que $A_{ij} = A_{ji}^+$), avec la représentation des α choisis, on voit que

$$\mathcal{R}' = i\alpha_2\alpha_4 = -\sigma_2\rho_2.$$

L'introduction de $\mathcal{R}'$ donne

$$(\mathcal{R}'u^0)^+ = \mathcal{R}'u^0, \qquad (\mathcal{R}'u^p)^+ = \mathcal{R}'u^p,$$

$$(\mathcal{R}'u^{0p})^+ = \mathcal{R}'u^{0p}, \qquad (\mathcal{R}'u^{pq})^+ = \mathcal{R}'u^{pq}$$

et, par suite, ces matrices sont symétriques.

Avec l'aide de ces matrices, nous pouvons cons-

truire les combinaisons linéaires

$$\left.\begin{aligned}\Phi^{\alpha,\beta} &= C(\mathcal{R}'u^{\alpha})_{i_2 i_1}\,(\mathcal{R}'u^{\beta})_{i_4 i_3}\,\Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4}\\ &= \Phi^{\beta,\alpha},\\ \Phi^{\alpha\beta,\gamma} &= C(\mathcal{R}'u^{\alpha\beta})_{i_2 i_1}(\mathcal{R}'u^{\gamma})_{i_4 i_3}\,\Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4}\\ &= -\Phi^{\beta\alpha,\gamma} = -\Phi^{\gamma,\beta\alpha},\\ \Phi^{\alpha\beta,\gamma\delta} &= C(\mathcal{R}'u^{\alpha\beta})_{i_2 i_1}(\mathcal{R}'u^{\gamma\delta})_{i_4 i_3}\,\Phi_{i_1,i_2,i_3,i_4}\\ &= \Phi^{\gamma\delta,\alpha\beta} = -\Phi^{\beta\alpha,\gamma\delta} = -\Phi^{\alpha\beta,\delta\gamma}\end{aligned}\right\}\quad(9)$$

C est une constante de proportionnalité qu'avec M. L. de Broglie nous définirons comme dans le cas du photon par

$$C^2 = \frac{hc}{8\pi k_0}.$$

Ces tenseurs ne sont pas tous linéairement indépendants, on montre facilement que la relation de Pauli liant deux systèmes de matrices de Dirac

$$(\gamma^A)_{i_1 m_1}(\gamma^A)_{i_2 m_2} = 4\,\delta_{i_1 m_2}\,\delta_{i_2 m_1}$$

entraîne les relations

$$\Phi_{\alpha,}{}^{,\alpha} = 0, \qquad \Phi_{\alpha\beta,}{}^{,\beta} = 0, \qquad \Phi_{\alpha\beta,}{}^{,\gamma\beta} = \Phi_{\alpha,}{}^{,\gamma}. \quad (10)$$

5. **Ondes longitudinales.** — Par rapport à la direction de propagation, les ondes tensorielles précédentes peuvent se répartir en ondes longitudinales, longitudino-transversales et transversales. En particulier, la direction de propagation étant l'axe des z, les composantes longitudinales se réduisent à

$$\Phi^{0,0},\quad \Phi^{0,3};\quad \Phi^{3,3};\quad \Phi^{03,0},\quad \Phi^{03,3};\quad \Phi^{03,03}.$$

On voit alors que dans le cas d'une onde plane, ces grandeurs ne dépendent que de la combinaison linéaire des A_{m_1,m_2,m_3,m_4}

$$(\sigma_1)_{m_2 m_1}(\sigma_1)_{m_4 m_3}A_{m_1 m_2 m_3 m_4}.$$

Posant

$$A_{1212} = A_{2121} = A_{1221} = A_{2112} = A,$$

la relation de normalisation (8) nous donne

$$[8\lambda(k+k_0)^2\,|A|]^2 = \frac{1}{kk_0^3 v}.$$

On en déduit les expressions des potentiels longitudinaux normés

$$\left.\begin{aligned}\Phi^{0,0} &= \frac{2C\left|\vec{k}\right|^2 P}{\sqrt{k_0^3\,kv}},\\ \Phi^{0,3} &= \frac{2Ck\left|\vec{k}\right|P}{\sqrt{k_0^3\,kv}},\\ \Phi^{3,3} &= \frac{2Ck^2P}{\sqrt{k_0^3\,kv}},\end{aligned}\right\}\quad(11)$$

avec

$$P = e^{i(kct-\vec{k}\vec{z})}$$

et de même nous obtenons pour les champs longitudinaux

$$\Phi^{03,0} = \frac{2C\left|\vec{k}\right|k_0 iP}{\sqrt{k_0^3\,kv}},$$

$$\Phi^{03,3} = \frac{2Ckk_0 iP}{\sqrt{k_0^3\,kv}},$$

$$\Phi^{03,03} = -\frac{2Ck_0^2P}{\sqrt{k_0^3\,kv}}.$$

6. **Le système corpuscule de spin $\frac{h}{4\pi}$ — Corpuscule de spin** $2\cdot\frac{h}{2\pi}$. — Nous représenterons le système total en interaction par l'équation d'ondes

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial_t}\frac{1}{4}\left\{\sum_{r}^{4}{}_{1}\left[\alpha_4^1\ldots\alpha_0^{(r)}\ldots\alpha_4^4\right]\right\}\chi_{i,i_1,i_2,i_3,i_4}$$
$$= \left[\frac{1}{4}\left(\sum_{r}^{4}{}_{1}\alpha_4^1\ldots\alpha_0^r\ldots\alpha_4^4\right)H_D + \mathcal{H} + H_1\right]\chi_{i,i_1,i_2,i_3,i_4}. \quad (12)$$

H_D est l'opérateur hamiltonien de la particule de spin $\frac{h}{4\pi}$, $\mathcal{H}$ celui du graviton

$$H_D = c\left[\left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{\partial}{\partial X_p}\alpha_p + m_0 c\,\alpha_4\right],$$

$$\mathcal{H} = c\left[\left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{\partial}{\partial x_p}\frac{1}{4}\left(\sum_{r}^{4}{}_{1}\alpha_4^1\ldots\alpha_p^r\ldots\alpha_4^4\right) + \mu_0 c\,\alpha_4^1\ldots\alpha_4^4\right],$$

H_1 est un opérateur d'interaction que nous écrirons

$$H^{(1)} = C(l\,t_{\alpha,\beta}b^{\alpha,\beta} + m\,t_{\alpha\beta,\gamma}b^{\alpha\beta,\gamma}$$
$$+ n\,t_{\alpha\beta,\gamma\delta}b^{\alpha\beta,\gamma\delta})\,\delta\left(\vec{\mathcal{R}} - \vec{r}\right). \quad (13)$$

Les $t_{\alpha,\beta}$, $t_{\alpha\beta,\gamma}$, $t_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ sont des opérateurs de la théorie de la particule de spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$.

Nous poserons

$$t_{\alpha,\beta} = \frac{h}{4\pi i}\left(u_\alpha\overrightarrow{\partial_\beta} - \overleftarrow{\partial_\beta}u_\alpha + u_\beta\overrightarrow{\partial_\alpha} - \overleftarrow{\partial_\alpha}u_\beta\right) - \frac{m_0 c}{2}g_{\alpha\beta}\,\omega$$
$$= t'_{\alpha\beta} - \frac{m_0 c}{2}g_{\alpha\beta}\,\omega = t'_{\alpha\beta} - \frac{1}{4}g_{\alpha\beta}t'^{\gamma}_{\gamma}, \quad (14)$$

$t'_{\alpha,\beta}$ est le tenseur de Tétrode et l'on voit facilement que l'on a

$$t_{\alpha,}{}^{,\alpha} = 0,$$

$$t_{\alpha\beta,\gamma} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left(\overleftarrow{\partial_\alpha}u_\gamma\overrightarrow{\partial_\beta} - \overleftarrow{\partial_\beta}u_\gamma\overrightarrow{\partial_\alpha}\right)\right.$$
$$\left.+ \frac{h}{2\pi i}\left(u_{\alpha\beta}\overrightarrow{\partial_\gamma} - \overleftarrow{\partial_\gamma}u_{\alpha\beta}\right)\right]$$
$$+ \left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{m_0 c}{6}\left[g_{\alpha\gamma}\left(\overleftarrow{\partial_\beta}\omega + \omega\overrightarrow{\partial_\beta}\right)\right.$$
$$\left.- g_{\beta\gamma}\left(\overleftarrow{\partial_\alpha}\omega + \omega\overrightarrow{\partial_\alpha}\right)\right] \quad (15)$$

et, par suite,

$$t_{\alpha\beta,}{}^{\beta} = 0,$$

$$t_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{1}{2i}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Big(\overleftarrow{\partial_\alpha} u_{\gamma\delta} \overrightarrow{\partial_\beta} - \overleftarrow{\partial_\beta} u_{\gamma\delta} \overrightarrow{\partial_\alpha} + \overleftarrow{\partial_\gamma} u_{\alpha\beta} \overrightarrow{\partial_\delta} - \overleftarrow{\partial_\delta} u_{\alpha\beta} \overrightarrow{\partial_\gamma}\Big)$$
$$- \frac{m_0 c}{6}\big(g_{\alpha\gamma} t'_{\beta\delta} - g_{\beta\gamma} t'_{\alpha\delta} + g_{\beta\delta} t'_{\alpha\gamma} - g_{\alpha\delta} t'_{\beta\gamma}\big). \quad (16)$$

On a alors par contraction

$$t_{\alpha\beta,}{}^{\gamma\beta} = \frac{2 m_0 c}{3} t_{\alpha,}{}^{\gamma}.$$

Les $b^{a,b}$ sont des opérateurs matriciels de la théorie de la particule de spin $2\frac{h}{2\pi}$

$$(b^{a,b})_{i_1,\dots,i_4;m_1,\dots,m_4}$$
$$= \frac{1}{8}\big[(u_1^a u_3^b + u_1^b u_3^a)\omega_2\omega_4 - (u_1^a u_4^b + u_1^b u_4^a)\omega_3\omega_2 - (u_2^a u_3^b + u_2^b u_3^a)\omega_1\omega_4 + (u_2^a u_4^b + u_2^b u_4^a)\omega_1\omega_3\big]; \quad (17)$$

l et m sont deux constantes indépendantes, n est lié à l par la relation

$$\frac{2}{3} m_0 c n = l.$$

7. Étude des éléments de la matrice $H(^1)$. — En l'absence d'interaction, les fonctions propres de l'hamiltonien du système corpuscule de spin $\frac{h}{4\pi}$ — corpuscule de spin $2\frac{h}{2\pi}$ sont représentées par des produits $\psi_i^{(m)}\Phi^l_{i_1,i_2,i_3,i_4}$ d'une onde plane du corpuscule de Dirac par une onde plane du graviton. Si le corpuscule de Dirac n'est pas libre, mais dans un état stationnaire d'énergie $E_m = \frac{hc}{2\pi}K_m$ les $\psi_i^{(m)}$ sont de la forme

$$\psi_i^{(m)} = u_i^{(m)}(X, Y, Z)\, e^{iK_m ct} = \int u_i^{(m)}(\vec{K}_m)\, e^{i(K_m ct - \vec{K}_m \vec{X})}\, d\vec{K}_m,$$

superposition d'ondes planes.

Dans cette étude nous considérerons les particules de Dirac non engagées dans des liaisons et nous considérerons les transitions du système d'un état de mouvement $\chi^{(lm)} = \psi^{(m)}\Phi^{(l)}$, produit d'ondes planes, à un état dans lequel le graviton est annihilé, c'est-à-dire représenté par la fonction constante

$$\Phi^0_{i_1,\dots,i_4} = (\alpha_4 \mathcal{R}'^{-1})_{i_1 i_2}(\alpha_4 \mathcal{R}'^{-1})_{i_3 i_4}$$

et, par suite,

$$\Phi^{0\star}_{i_1,\dots,i_4} = (\mathcal{R}'\alpha_4)_{i_2 i_1}(\mathcal{R}'\alpha_4)_{i_4 i_3}.$$

Dans cette transition que nous représenterons par le symbole $(o, m'; l, m)$, l'élément de matrice de $H^{(1)}$ a pour valeur

$$H^{(1)}_{(0m';lm)} = \iint \big[\psi^{\star(m')}(\vec{\mathcal{R}})\,\Phi^{0\star} H^{(1)} \psi^{(m)}(\vec{\mathcal{R}})\,\Phi^{(l)}(\vec{r})\big]\, d\vec{\mathcal{R}}\, d\vec{r}.$$

Or, on voit facilement que

$$C\,\Phi^{0\star}(b^{a,b})\Phi = \Phi^{a,b}.$$

D'autre part, nous poserons

$$\psi_i^{(m')\star}(\vec{r})\,(t_{a,b})_{ij}\,\psi_j^{(m)}(\vec{r}) = T_{a,b}^{(m',m)}(\vec{r}).$$

Nous aurons alors

$$H^{(1)}_{(0m';lm)} = \int \Big[l\,T^{(m'm)}_{\alpha,\beta}(\vec{r})\,\Phi^{\alpha,\beta}(\vec{r}) + m\,T^{(m'm)}_{\alpha\beta,\gamma}(\vec{r})\,\Phi^{\alpha\beta,\gamma}(\vec{r}) + n\,T_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{r})\,\Phi^{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{r})\Big]\, d\vec{r}. \quad (18)$$

Nous calculerons explicitement le terme en l dans le cas de l'interaction par les ondes longitudinales et nous déterminerons le potentiel équivalent.

8. Calcul explicite de $H^{(1)}_{(0m';lm)}$. — Dans le cas des ondes longitudinales le terme en l de l'équation (18) se réduit à

$$H^{(1)}_{(0m';lm)} = l \int \Big[T_{0,0}(\vec{r})\,\Phi^{0,0}(\vec{r}) + T_{0,3}(\vec{r})\,\Phi^{0,3}(\vec{r}) + T_{3,3}(\vec{r})\,\Phi^{3,3}(\vec{r})\Big]\, d\vec{r}. \quad (19)$$

Posant

$$T_{\alpha,\beta} = T'_{\alpha,\beta} - \frac{m_0 c}{2} g_{\alpha\beta}\Omega$$

et introduisons pour les $\Phi^{\alpha,\beta}$ les potentiels longitudinaux normés (11), il vient

$$H^{(1)} = \frac{2Cl}{\sqrt{k_0^3 k v}} \int \Big[T'_{0,0}|\vec{k}|^2 + T'_{0,3} k|\vec{k}| + T'_{3,3}k^2 + \frac{m_1 c}{2}\big[k^2 - |\vec{k}|^2\big]\Big] e^{i(kct - \vec{k}\vec{z})}\, d\vec{r}. \quad (20)$$

Introduisant les éléments de matrices raccourcis

$$(\mathcal{T}'_{\alpha,\beta})^{(m'm)} = u^{(m')\star}(\vec{K}_{m'})\, t'_{\alpha,\beta}\, u^{(m)}(\vec{K}_m)$$

tels que

$$T'^{(m',m)}_{\alpha,\beta} = (\mathcal{T}'_{\alpha,\beta})^{(m'm)}\, e^{i[(K_m - K_{m'})ct - (\vec{K}_m - \vec{K}_{m'})\vec{z}]},$$

nous obtenons

$$H^{(1)}_{(0m';lm)} = \frac{2Cl}{\sqrt{k_0^3 k v}} \int \Big[\mathcal{T}'_{0,0}|\vec{k}|^2 + \mathcal{T}'_{0,3} k|\vec{k}| + \mathcal{T}'_{3,3} k^2 + \frac{m_1 c}{2} k_0^2 \omega\Big] \times e^{i[(K_m - K_{m'} + k)ct - (\vec{K}_m - \vec{K}_{m'} + \vec{k})\vec{z}]}\, d\vec{r}. \quad (21)$$

La dernière intégrale est nulle presque partout, sauf pour les valeurs de k telles que

$$\vec{K}_m - \vec{K}_{m'} + \vec{k} = 0,$$

c'est-à-dire lorsqu'il y a conservation de la quantité de mouvement. Mais alors l'exponentielle dépendant du temps n'étant pas nulle, il n'y a pas conservation de l'énergie. Il faudra donc considérer au lieu d'une transition directe, deux transitions successives en passant par un état intermédiaire et appliquer la formule de perturbation

$$H_{if}^{(1)} = \sum_p \frac{H_{ip}^{(1)} H_{pf}^{(1)}}{E_i - E_p}. \tag{22}$$

Dans un premier processus, la particule (1) passe de l'état (01) $(K_{01}, \vec{K}_{01})$ à l'état (1) $(K_1, \vec{K}_1)$ en cédant la quantité de mouvement $\vec{k}$ à l'onde longitudinale du graviton qui est émis avec $(k, \vec{k})$. Celui-ci est ensuite absorbé par la particule (2) qui passe de l'état (02) $(K_{02}, \vec{K}_{02})$ à l'état (2) $(K_2, \vec{K}_2)$.

On a alors

$$\vec{K}_{01} - \vec{K}_1 = \vec{k}; \qquad \vec{K}_{02} + \vec{k} = \vec{K}_2.$$

Le processus global conserve l'énergie, c'est-à-dire que

$$K_{01} + K_{02} = K_1 + K_2 \qquad \text{ou} \qquad K_{01} - K_1 = K_2 - K_{02} = K,$$

ce qui définit K.

D'autre part la relation de la théorie de Dirac

$$\partial_\alpha T'^{\alpha,\beta}_{(m'm)} = 0$$

donne ici

$$\partial_0 T'^{0,\beta} + \partial_3 T'^{3,\beta} = 0,$$

d'où

$$(K_m - K_{m'})\mathfrak{T}'^{0,\beta} - (\vec{K}_m - \vec{K}_{m'})\mathfrak{T}'^{3,\beta} = 0.$$

Or

$$K_m - K_{m'} = K, \qquad \vec{K}_m - \vec{K}_{m'} = -\vec{k},$$

d'où

$$K\mathfrak{T}'_{0,\beta} = k\mathfrak{T}'_{3,\beta}.$$

La formule (21) devient alors

$$H^{(1)}_{(01,0;1,l)} = \frac{2Cl}{\sqrt{k_0^3 kv}} \times \left[\left(\left|\vec{k}\right|^2 + kK + K^2 \frac{k^2}{\left|\vec{k}\right|^2}\right)\mathfrak{T}'_{0,0} + \frac{m_1 c}{2} k_0^2 \omega\right] \times e^{i(K_{01} - K_1 + k)ct}. \tag{23}$$

Pour le processus global, (23) reporté dans (22) nous donne en remarquant que

$$E_i - E_p = \frac{hc}{2\pi}(K_i - K_p),$$

$$K_i = K_{01} + K_{02}, \qquad K_p = K_1 + k + K_{02},$$

$$E_i - E_p = \frac{hc}{2\pi}(K - k),$$

$$\begin{aligned} {}_{(1)}H^{(1)} = \frac{8C^2 l^2 \pi}{k_0^3 khcv} & \times \left[\left(\left|\vec{k}\right|^2 + kK + \frac{K^2}{\left|\vec{k}\right|^2}\right) \times (\mathfrak{T}'_{0,0})_{1,01} + \frac{m_1 c}{2} k_0^2 \omega_{1,01}\right] \\ & \times \left[\left(\left|\vec{k}\right|^2 + kK + \frac{K^2}{\left|\vec{k}\right|^2}\right) \times (\mathfrak{T}'_{0,0})_{2,02} + \frac{m_2 c}{2} k_0^2 \omega_{2,02}\right] \frac{1}{K - k}. \end{aligned} \tag{24}$$

Le même échange global d'énergie et de quantité de mouvement peut avoir également lieu d'une façon inverse, la particule (2) passant de l'état (02) $(K_{02}, \vec{K}_{02})$ à l'état (2) $(K_2, \vec{K}_2)$ en cédant la quantité de mouvement $-k$ au graviton qui est ensuite absorbé par la particule (1) qui passe de l'état (01) $(K_{01}, \vec{K}_{01})$ à l'état $(K_1, \vec{K}_1)$, d'où

$$\vec{K}_{02} - \vec{K}_2 = -\vec{k}, \qquad \vec{K}_{01} - \vec{k} = \vec{K}_1,$$

$$K_{01} - K_1 = K_2 - K_{02} = K,$$

$$K_i - K_p = (K_{01} + K_{02}) - (K_2 + k + K_{01}) = -(K + k).$$

On a alors pour ${}_{(2)}H^{(1)}$ une expression analogue à celle de ${}_{(1)}H^{(1)}$ dans laquelle le facteur $\frac{1}{K - k}$ est remplacé par $-\frac{1}{K + k}$.

L'élément de matrice global est alors

$$\begin{aligned} H^{(1)} &= {}_{(1)}H^{(1)} + {}_{(2)}H^{(1)} \\ &= \frac{16 C^2 l^2 \pi}{k_0^3 hc} \frac{1}{(K^2 - k^2)} \times \left[\left(\left|\vec{k}\right|^2 + kK + \frac{K^2}{\left|\vec{k}\right|^2}\right) \times (\mathfrak{T}'_{0,0})_{1,01} + \frac{m_1 c}{2} k_0^2 (\omega)_{1,01}\right] \\ & \quad \times \left[\left(\left|\vec{k}\right|^2 + kK + \frac{K^2}{\left|\vec{k}\right|^2}\right) \times (\mathfrak{T}'_{0,0})_{2,02} + \frac{m_2 c}{2} k_0^2 (\omega)_{2,02}\right]. \end{aligned} \tag{25}$$

Or en première approximation, on peut négliger K devant k, ce qui revient à négliger la perturbation du mouvement des particules de spin $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ par les gravitons, et d'autre part si leurs mouvements sont suffisamment voisins du repos, on aura

$$\mathfrak{T}'_{0,0} = \frac{h}{2\pi}[K_{01} + K_1](1)_{1,01} \approx \frac{h}{2\pi} 2K_0 (1)_{1,01} \approx 2m_1 c (1)_{1,01}.$$

De même, on pourra poser,

$$(\omega)_{1,01} \approx (1)_{1,01}.$$

D'autre part, avec la valeur de $C^2 = \frac{hc}{8\pi k_0}$, il vient

$$\frac{16 C^2 \pi}{k_0^3 hc} = \frac{2}{k_0^4}$$

et il nous reste

$$H^{(1)} = -\frac{2 l^2}{k_0^4 v}\frac{1}{k^2} \times \left[2\left|\vec{k}\right|^2 + \frac{k_0^2}{2}\right]^2 m_1 m_2 c^2 (1)_{1,01}(1)_{2,02}. \qquad (26)$$

Or,

$$\frac{1}{k^2}\left[2\left|\vec{k}\right|^2 + \frac{k_0^2}{2}\right]^2 = 4\left|\vec{k}\right|^2 - 2k_0^2 + \frac{9k_0^4}{4k^2},$$

d'où

$$H^{(1)} = -\frac{18 l^2}{v}\frac{m_1 m_2 c^2}{4k^2}(1)_{1,01}(1)_{2,02} - \frac{4 l^2}{v k_0^4}\left[2\left|\vec{k}\right|^2 - k_0^2\right] m_1 m_2 c^2 (1)_{1,01}(1)_{2,02}.$$

Or on sait (*voir* par exemple L. de Broglie, *Une nouvelle théorie de la lumière*, t. 2) que le terme $\frac{1}{v}\frac{1}{k^2}(1)_{1\,01}\,(1)_{2\,02}$ est l'élément de matrice correspondant au potentiel $\frac{1}{4\pi}\frac{e^{-k_0|\vec{r}_{12}|}}{|\vec{r}_{12}|}$.

De même l'élément de matrice $\frac{1}{v}(1)_{1\,01},\ (1)_{2\,02}$ correspond au potentiel $\delta\left(\left|\vec{r}_{12}\right|\right)$.

Pour le terme en $\frac{|\vec{k}|^2}{v}\ (1)_{1,01},\ (1)_{2\,02}$. Un raisonnement analogue à celui fait par M. Louis de Broglie nous montre qu'il correspond au potentiel $-\delta''\left(\left|\vec{r}_{12}\right|\right)$, la fonction $\delta''\left(\left|\vec{r}\right|\right)$ étant la fonction telle que

$$\int_v f(\vec{r})\,\delta\left(\left|\vec{r}\right|\right) d\vec{r} = f''(0).$$

L'élément $H^{(1)}$ exprimé sous la forme (26) est donc le même que celui que l'on obtiendrait avec le potentiel

$$\delta\left(\left|\vec{r}_{12}\right|\right) = -\frac{9 l^2 c^2}{8\pi} m_1 m_2 \frac{e^{-k_0|\vec{r}_{12}|}}{\left|\vec{r}_{12}\right|} + 4 l^2 c^2 m_1 m_2 \left[\frac{\delta\left(\left|\vec{r}_{12}\right|\right)}{k_0^2} + \frac{2\delta''\left(\left|\vec{r}_{12}\right|\right)}{k_0^4}\right].$$

Nous retrouvons dans le premier terme de $\delta\left(\left|\vec{r}\right|\right)$ le potentiel de l'attraction newtonienne corrigé par un terme exponentiel qui en raison de la petitesse de μ_0 ne peut intervenir qu'aux très grandes distances et par ailleurs déjà considéré dans les théories cosmologiques.

Ce potentiel est complété par deux termes de coïncidence dont l'introduction a déjà été considérée dans les théories quantiques.

La constante l^2 est déterminée à partir de la constante de la gravitation newtonienne $k = 6{,}667 \cdot 10^{-8}$ par la formule

$$l^2 = \frac{8\pi}{9}\frac{k}{c^2} = \frac{8\pi}{9}\chi \qquad (\chi = \text{const. d'Einstein}).$$

La théorie du corpuscule de spin $\frac{2h}{2\pi}$ permet donc d'interpréter selon le formalisme quantique les interactions massiques entre corpuscules élémentaires. Par ailleurs cette théorie donne une représentation quantique du formalisme de la théorie de la relativité générale en abandonnant les postulats de celle-ci sur la structure de l'espace et en se limitant aux postulats de la théorie de la relativité restreinte. Il semble donc que cette théorie soit appelée à jouer un rôle très important dans la représentation générale de la structure et des interactions matérielles.

Manuscrit reçu le 19 mars 1945.

Le Gérant : Maurice Blondin. 121076 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1945.